

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre V. COURTEMANCHE

Ingénieur-Chimiste I. C. P. I.

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES DIALCOYLPHOSPHATES L'ACIDE DIBENZYLPHOSPHORIQUE ET SON APPLICATION A L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 6 Juillet 1966, devant la Commission d'examen.

MM. R. A. PÂRIS. Président

J. COLONGE. . .
J.-C. MERLIN . .
A. SARAZIN . . . } Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1966

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre V. COURTEMANCHE

Ingénieur-Chimiste I. C. P. I.

Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES DIALCOYLPHOSPHATES L'ACIDE DIBENZYLPHOSPHORIQUE ET SON APPLICATION A L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 6 Juillet 1966, devant la Commission d'examen.

MM. R. A. PÂRIS . . .	Président
J. COLONGE . . .	} Examineurs
J.-C. MERLIN . .	
A. SARAZIN . . .	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1966



UNIVERSITE DE LYON
FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOTSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARTS	Chimie Minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique

MM. GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique S.P.C.N.
LEGAY	Biologie animale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle. MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique C.S.U.
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mle. GAUTHERON	Chimie biologique
DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
MM. LEMOIGNE	Botanique
MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
MICHEL Georges	Biochimie

Maîtres de Conférences

MM. PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale

MM. LEBRETON
DAVID Jean
TOUSSET
FEUVRAIS
SCHMITT
LAURENT
ROT
BETHOUX
Mle. CALAIS
M. GUSAKOW
Mle. THOMAS
MM. COLOBERT
AUBIN
BUCHWALTER
BOUZON
COSNIER
Mle. LAMOURE
MM. PORTHAULT
VALLET

Biologie végétale
Biologie animale
Chimie propédeutique
Physique Electricité
Physique C.P.E.M.
Chimie organique
Mathématiques
Mathématiques T.M.P.
Mathématiques
Physique
Chimie Minérale
Physiologie
Analyse numérique
Mathématiques
Mathématiques C.S.U.
Psychophysiologie
Biologie végétale
Chimie C.S.U.
Chimie macromoléculaire

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON

Chimie

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

A mes Parents

A mes frères et soeur

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553403_0017

*S'il faut se vanter, c'est de ma
faiblesse que je me vanterai.*

Paul - 2 Cor. 11, 30

Ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur le Professeur J.C. MERLIN au Laboratoire de Chimie Minérale et Analytique de la Faculté des Sciences de Lyon. Je tiens à exprimer ici toute ma respectueuse gratitude à mon Maître pour ses conseils et ses encouragements et je lui suis particulièrement reconnaissant de la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

Je remercie Monsieur le Professeur R.A. PÂRIS, qui a bien voulu accepter la présidence du Jury, pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son Laboratoire et le poste d'enseignement qu'il m'a fait l'honneur de me confier.

Il m'est aussi particulièrement agréable de remercier Monsieur le Professeur J. COLONGE, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, pour la caution qu'il apporte à mon travail en acceptant de juger cette thèse.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur A.SARAZIN , Directeur de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon, d'avoir bien voulu apporter son concours à mon Jury. Grâce à sa bienveillante sollicitude, une partie importante de ce travail a pu être menée à bien dans les Laboratoires de son Institut ; j'ai été très sensible à l'aimable accueil que m'ont réservé Monsieur J. TOUSSET, Maître de conférences, et Monsieur TRAN MINH DUC lors de mon séjour au service de Radiochimie. Qu'ils en soient remerciés.

Il me reste à exprimer toute ma sympathie à Messieurs PORTHAULT et LAMOTTE pour leur collaboration désintéressée et à Madame RAVIER pour le soin qu'elle a apporté à la mise en page de ce texte.

Que tous mes camarades du Laboratoire trouvent ici l'expression de mes meilleurs sentiments d'amitié.

GENERALITES

Aussi bien dans le domaine minéral que dans le domaine organique, il n'y a pas plus d'une vingtaine d'années environ que la chimie du phosphore a effectué un "bond en avant" que l'on peut qualifier de très spectaculaire. Dans les deux cas, les progrès sont le fait de besoins nouveaux et partant, de débouchés extrêmement divers et importants. Citons par exemple les dérivés minéraux utilisés dans les produits de lessive, dans le traitement des eaux, dans les engrais... et les dérivés organiques dont le champ d'application est très étendu.

Ils sont employés comme intermédiaires de synthèse de dérivés d'intérêt biologique : les polynucléotides - adénosine di- ou triphosphate (ADP ou ATP) - ou de produits dont l'importance actuelle n'est pas à démontrer puisqu'elle se situe au niveau de l'essai de reconstitution de la matière vivante : acide désoxyribonucléique (ADN) ou acide ribonucléique (ARN). Il y a dans ce domaine une intense activité de recherche sur le plan international, l'équipe de pointe étant actuellement celle de H.G. KHORANA aux U.S.A.

Dans un domaine différent, ils occupent aussi une place importante dans la classe des pesticides, insecticides, fongicides ou acaricides : les dérivés organophosphorés ont pour propriété générale leur toxicité plus ou moins élevée qui peut atteindre avec certaines combinaisons un seuil tel que seule l'émanation due à un produit solide peut être néfaste. Dans ce secteur G. SCHRADER de la BAYER a réalisé un travail monumental.

On les retrouve également comme additifs d'huiles minérales où ils jouent le rôle de stabilisants, comme produits détergents, agents mouillants ou émulsifiants, comme plastifiants.

Et enfin un domaine où ils n'ont cessé de prendre de l'importance depuis une quinzaine d'années : celui de la métallurgie extractive. D.F. PEPPARD et ses Collaborateurs de Argonne National Laboratory ont été les grands artisans du progrès dans cette voie. Le point de départ de ce débouché qui connaît un développement remarquable tant sur le plan théorique que sur le plan pratique a été l'utilisation du tributylphosphate (TBP) comme agent d'extraction de l'uranium, puis du thorium. Depuis, les propriétés extractrices de diverses classes de dérivés organophosphorés ont été largement utilisées dans le traitement des combustibles nucléaires irradiés ou même dans la séparation de métaux de propriétés chimiques très voisines : la séparation de terres rares par extraction liquide-liquide avec l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (HDEHP) a été transposée à l'échelle industrielle. L'intérêt des dérivés organophosphorés est incontestable, puisqu'on peut les regrouper suivant trois thèmes d'application :

- les molécules d'intérêt biologique : ils sont alors source d'énergie
- les pesticides : leur toxicité est mise à profit dans la lutte antiparasitaire
- les autres dérivés qui jouent le rôle d'intermédiaires dans l'obtention ou l'amélioration d'autres produits.

Des noms célèbres resteront pour toujours attachés à la chimie des phosphates minéraux et des composés organophosphorés. Citons au moins J.R. VAN WAZER et son école de SAINT-LOUIS (U.S.A.), E. THILO à BERLIN et A. BOULLE à PARIS pour le domaine minéral essentiellement, G. KOSCLAPOFF (U.S.A.), J. MICHALSKI (POLOGNE) F. CRAMER (ALLEMAGNE) et surtout Lord A.R. TODD et toute son école internationale de CAMBRIDGE pour le domaine organique. Nous mentionnons deux publications de cet auteur concernant les phosphates dans les processus vitaux (56.4) et la synthèse dans l'étude des nucléotides (58.2)

Il est important maintenant de rechercher l'explication de ce développement considérable de la chimie du phosphore : le secret de cette réussite se trouve surtout du côté de l'analyse. Le progrès ne fut possible que lorsque des méthodes analytiques sûres et précises appliquées au domaine très spécifique des dérivés du phosphore permirent une grande maîtrise dans la synthèse. Les techniques d'analyse à la base de ce développement sont essentiellement les diverses formes de chromatographie à l'exception - si ce n'est dans de très rares cas -

de la chromatographie en phase vapeur : chromatographie sur papier, sur colonne (liquide-liquide), sur résine échangeuse d'ion et bien plus récemment chromatographie sur couche mince - et une méthode physique de pratique assez récente qui permet d'étudier la structure des composés : la résonance magnétique nucléaire (RMN) appliquée au phosphore P-31.

Il y a longtemps que l'on prépare des dérivés minéraux ou organiques du phosphore - depuis plus d'un demi-siècle - mais la séparation et l'identification des produits purs étaient bien incertaines et les résultats très souvent erronés. Les critères de pureté trop simplifiés : point de fusion, analyse élémentaire, spectroscopie classique ... ne pouvaient pas permettre de caractériser avec précision les différents composés. Il est facile de comprendre les objections que l'on peut formuler : le phosphore que nous ne considérerons que sous son degré d'oxydation maximum (P(V)) et sous ses diverses formes oxygénées est accessible sous quelques formes simples : soit son oxyde P_4O_{10} , soit les formes oxyhalogénées $P(O)X_3$ ou $P_2(O)_2OX_4$, correspondant chacune à l'acide orthophosphorique H_3PO_4 , produit de l'hydrolyse totale. Dans le seul cas de l'acide orthophosphorique, il est possible d'obtenir trois esters : un mono-, un di- et un triester. On peut penser qu'en réglant les quantités d'anhydride phosphorique et d'alcool de façon stoechiométrique, il se formera seulement l'un des trois - $(RO)P(O)(OH)_2$, $(RO)_2P(O)OH$ ou $(RO)_3P(O)$.

Mais tout schéma réactionnel est faux : l'expérience montre en effet que l'on forme peu de triester et un mélange en proportions variables de mono- et diesters. C'est là que la séparation prend un caractère difficile et incertain. Pendant très longtemps, elle a été basée sur la différence de solubilité des sels des mono- et diesters - on parvenait à isoler l'un de l'autre de façon satisfaisante par cristallisation fractionnée, mais on ne pouvait ainsi en élaborer qu'un seul avec un rendement médiocre et un risque évident de contamination difficilement contrôlable. Ajouter à cela une méthode longue et fastidieuse. Les progrès ont été tels que l'on peut maintenant suivre très exactement la purification au moyen de la chromatographie sur couche mince (technique rapide et précise), la méthode de purification elle-même ayant évolué vers la technique de l'extraction liquide-liquide avec solvant sélectif : il est ainsi possible de gagner en rendement, en rapidité et en précision.

Un dernier exemple permettra de se rendre compte de l'impuissance d'une méthode de caractérisation classique entre toutes. En spectrographie infrarouge, on observe des bandes de vibration caractéristiques de certaines liaisons. On comprend aisément qu'il ne soit guère possible de trancher entre un monoester ou un diester de l'acide orthophosphorique dont les groupements alcoyle seraient identiques ou un mélange des deux esters. Dans chaque cas, on se trouve en effet en présence des liaisons $P \rightarrow O$, $P - O - C$ et $P - OH$ et sachant que les groupements $- OH$ sont très fortement associés par liaison hydrogène, on ne peut donc recourir à la spectrographie IR en tant que moyen d'analyse d'un mélange.

Tout cela montre combien il était indispensable de pouvoir disposer de techniques convenables et explique le récent essor de la chimie du phosphore. Si pendant longtemps il a été possible de se satisfaire de mélanges dont les propriétés globales avaient été reconnues-(et on ne pouvait rien de plus)-, il a fallu accroître la finesse des opérations et leur degré de précision, faute de quoi il devenait impossible de progresser.

Ne connaissant pas le composant le plus actif dans un mélange, il fallait se contenter des propriétés "moyennes" de celui-ci, difficiles également à maîtriser avec exactitude ; et si, par hasard, on obtenait un mélange plus actif que chacun des composants isolés par suite d'effet synergétique, les chances de se trouver en présence d'un mélange moins actif que l'un des composants étaient également fortes, ce qui pouvait laisser dans l'ombre des composés aux propriétés insoupçonnées.

Néanmoins, si de remarquables progrès ont pu être réalisés en synthèse, il reste encore beaucoup de questions non résolues.

INTRODUCTION

Pour notre part, la contribution que nous avons tenté d'apporter à la connaissance des composés organophosphorés se situe dans le domaine des dialcoylphosphates et plus particulièrement de l'acide dibenzylphosphorique ou dibenzylphosphate - nous le désignerons très souvent par la suite sous le sigle HDBzP. Notre étude comprend essentiellement deux parties.

Nous décrivons dans la première ce que nous avons pu réaliser sur l'acide dibenzylphosphorique en tant que produit organophosphoré de synthèse dont la préparation, bien qu'elle ne soit pas nouvelle, nécessitait une amélioration aussi bien du point de vue économique que du point de vue rapidité et facilité de mise en oeuvre. Au cours de cette première étape, il a fallu résoudre le problème analytique spécifique aux organophosphates simples quant à leur séparation et leur identification. Nous traiterons de cette question à partir des résultats acquis par notre collègue A. LAMOTTE (65.3). Et, une partie de notre étude ayant nécessité l'utilisation d'acide dibenzylphosphorique marqué au phosphore ^{32}P , nous aborderons ici ce point particulier qu'est la préparation d'acide dibenzylphosphorique HDBz ^{32}P .

Une suite logique de cette phase préparative était l'étude de quelques dérivés métalliques judicieusement choisis. Il était intéressant de connaître les sels de ce monoacide pour réaliser une étude parallèle à celles qui avaient été entreprises sur les orthophosphates métalliques diacides. Dans les deux cas en effet, nous nous trouvons en présence de sels dont la composition est traduite par la relation suivante :

$$\frac{\text{nombre d'atomes de phosphore}}{\text{charge du cation}} = 1$$

Nous savons en effet que, dans le domaine très étudié des sels de sodium de l'acide orthophosphorique, si le rapport P/Na est égal à 1, les produits qui se forment lors d'un traitement thermique sont des produits de condensation : les polyphosphates - de formule générale $(\text{NaPO}_3)_n$, où le maillon élémentaire est le squelette $\frac{1}{n} (\text{NaPO}_3)_n$. Nous sommes en présence de la structure métaphosphate et le degré de polymérisation est variable. La structure "méta" correspond à une forme cyclique dont le premier terme connu a un degré de condensation $n = 3$. Les termes de degré de condensation 3 et 4 (triméta- et tétraméta-) sont les plus fréquents, mais les termes jusqu'à $n = 7$ ont été identifiés (63.8).

Notre but était de voir comment, sous l'influence d'un cation donné, on pouvait espérer une orientation et une stabilisation du cycle à un degré de condensation plutôt qu'à un autre au cours d'un traitement thermique entraînant en l'occurrence l'élimination de toute la partie organique de nos molécules. Ainsi, partant d'un composé organophosphoré, nous avons pu rejoindre un domaine très étudié de la chimie minérale : celui des phosphates condensés. La voie d'étude dans ce secteur est nouvelle et si elle rejoint en grande partie par ses conclusions ce que l'on pouvait déjà prévoir, elle aura permis de préciser quelques points, d'apporter quelques éléments nouveaux et de réduire singulièrement les difficultés inhérentes à la base de cette étude : nous pensons spécialement à la préparation des orthophosphates diacides. Ce faisant, nous avons dû mettre en oeuvre des techniques assez variées : méthodes d'analyse chimique diverses, traitements thermiques en atmosphère contrôlée sous vide, analyse qualitative des produits formés : par voie sèche (analyse radiocristallographique), et par voie humide (analyse chromatographique bidimensionnelle).

Dans la seconde partie, nous nous sommes attaché à l'étude d'un caractère beaucoup plus spécifique des dialcoylphosphates en général : leur pouvoir d'extraction intéressant vis-à-vis des cations métalliques. En jouant sur les conditions opératoires : nature du solvant utilisé pour la dilution de l'organophosphate, concentration de l'agent d'extraction, composition de la phase aqueuse contenant l'ion métallique, il est même possible de parvenir à une extraction sélective. Les dialcoylphosphates sont en général peu solubles dans l'eau (au moins à partir d'un certain degré de condensation du groupement alcoyle) et ont tendance jusqu'à une concentration limite à former dans une phase organique des dimères ou des espèces un peu plus condensées. Par contact avec une phase

aqueuse non miscible, il y a échange de protons et de cations entre les deux phases suivant le schéma global :



(a) = phase aqueuse

(o) = phase organique

L'espèce complexe $MA_n(HA)_n$ où se trouve engagé le cation est soluble, dans certaines limites de concentration, dans la phase organique, ce qui permet de l'extraire. Nous verrons d'ailleurs que ce schéma n'a rien que de très théorique et donne seulement une image très simplifiée des phénomènes.

Aussi avons-nous entrepris une étude physico-chimique de l'agent d'extraction lui-même, en l'occurrence l'acide dibenzylphosphorique (65.5). Une seule étude limitée aux solutions de HDBzP dans le chloroforme avait été publiée en 1963 (63.1). Il nous a paru intéressant d'élargir la gamme de solvants non polaires aux solvants de plus en plus polaires pour connaître le comportement et les lois de répartition de HDBzP entre diverses paires de solvants non miscibles.

Là, nous avons eu besoin pour suivre le partage de l'acide dibenzylphosphorique entre les phases non miscibles d'utiliser un produit marqué au phosphore ^{32}P émetteur β^- et partant d'effectuer des mesures d'activité sur phase liquide. De cette façon, nous avons réalisé une étude d'un genre analogue à celles qui ont été menées sur un composé de la même famille, à savoir l'acide di-n-butylphosphorique (HDBP). Les constantes déduites de la théorie appliquée et dans les limites de validité de celle-ci nous ont permis de comparer notre produit au dibutylphosphate que nous pouvions utiliser comme référence.

Ayant ainsi acquis une meilleure connaissance de notre composé, nous l'avons, à la fin de notre étude testé vis-à-vis d'un système de cations. Le choix entre les systèmes intéressants était large et, pour des raisons de moyens et de temps, nous avons dû nous limiter à un cas très précis et néanmoins d'un intérêt tout particulier : le système zirconium-hafnium (Zr-Hf). Notre travail n'avait initialement qu'un caractère d'approche. A notre connaissance en effet, nous n'avons relevé qu'une seule fois l'utilisation comme agent d'extraction de l'acide dibenzylphosphorique : il s'agissait d'une séparation

de ^{90}Y du mélange $^{90}\text{Y} + ^{90}\text{Sr}$ en milieu nitrique par HDBzP en solution dans le tétrachlorure de carbone, le chloroforme et le benzène (63.6)

La première difficulté résidait dans la détermination quantitative précise du coefficient d'extraction entre la phase aqueuse et la phase organique. Les valeurs de ce coefficient peuvent avoir une amplitude de 10^5 environ. Il importait donc de pouvoir disposer d'une méthode précise et très sensible pour détecter les quantités de métal dans les phases très pauvres. Pour cela, nous avons opté pour la spectrométrie γ au moyen des isotopes d'assez longue période : ^{95}Zr et ^{181}Hf , ce qui nous a permis d'effectuer tout notre travail à l'échelle traceur, c'est à dire sur des submicroquantités, ce qui n'est pas de moindre intérêt. Cependant, il est bien évident que l'intérêt pratique d'une telle étude ne paraîtra que lorsqu'on passera à l'échelle de la macroquantité - mais la voie est ouverte et à quelques modifications près, elle semble valable et peut devenir concurrente de méthodes déjà en place.

PREMIERE PARTIE

L'ACIDE DIBENZYLPHOSPHORIQUE - HDBzP SES SELS METALLIQUES

Au cours de cette première partie, nous exposerons les divers modes de préparation que nous avons étudiés pour l'acide dibenzylphosphorique et les tentatives faites pour obtenir un produit de haute pureté. La préparation de HDBz³²P fera l'objet d'un paragraphe spécial où seront traités les problèmes concernant le marquage des molécules de composés organophosphorés.

Nous examinerons enfin les sels métalliques de l'acide dibenzylphosphorique et la question de leur décomposition par traitement thermique dans des conditions variées.

CHAPITRE I

L'ACIDE DIBENZYLPHOSPHORIQUE

I. 1. - TECHNIQUES D'ANALYSE

I. 1. 1.- GÉNÉRALITÉS

Avant d'aborder la phase préparative, il importe de parler des méthodes d'analyse des divers produits qui peuvent se former en cours de réaction et que l'on retrouve dans le mélange réactionnel. Dans l'esquisse très générale que nous avons tracée lors de l'introduction, nous avons mis l'accent sur la complexité des mélanges obtenus.

En préparant de l'acide dibenzylphosphorique par la réaction très générale entre l'anhydride phosphorique et l'alcool benzylique, nous savons que nous obtiendrons un mélange avec des pourcentages variables des trois esters correspondant à l'acide orthophosphorique : le monoester - acide monobenzylphosphorique (H_2MBzP), le diester - acide dibenzylphosphorique (HDBzP) et le triester - tribenzylphosphate (TBzP). Souvent, il apparaîtra en outre de faibles quantités d'esters pyrophosphoriques pouvant résulter de la condensation des esters phosphoriques sur eux-mêmes.

Il est en effet possible d'envisager une déshydratation des esters orthophosphoriques incomplets déjà présents par l'anhydride phosphorique que l'on ajoute au milieu réactionnel. Il s'ensuivra la formation probable des esters dérivés de l'acide pyrophosphorique :

- le tétrabenzylpyrophosphate : condensation de 2 molécules de HDBzP
- le tribenzylpyrophosphate : condensation de 1 molécule de HDBzP et 1 molécule de H_2MBzP .
- le P_1, P_2 -dibenzylpyrophosphate : condensation de 2 molécules de H_2MBzP , éventuellement un peu de monobenzylpyrophosphate et de dibenzylpyrophosphate non symétrique. Et il faudra ajouter à tout cela un peu d'acide phosphorique libre.

Nous ne sommes pas certains de l'existence des esters de condensation

supérieure en phosphore, de forme cyclique ou linéaire, mais il ne faut pas rejeter cette hypothèse a priori, ce qui amène encore un nombre accru de possibilités. Il est cependant à prévoir que de simples considérations sur la stabilité des molécules doivent permettre d'éliminer la présence de plusieurs d'entre elles : l'existence de composés à la fois pauvres en groupements - OR et riches en groupements - OH semble très peu probable - il suffit de connaître la difficulté d'obtention du monobenzylpyrophosphate - ; ce fait serait imputable à la dégradation de la molécule elle-même par catalyse acide interne, qui peut se traduire par une rupture à la fois des liaisons - P - O - P - et - P - O - R ou, au contraire, par une polycondensation avec élimination d'eau. D'une manière générale, nous ne pensons pas - et nous avons de bonnes raisons de le croire - qu'il soit possible d'obtenir ou de conserver des esters polyphosphoriques acides d'un degré de condensation supérieur à 2.

Il apparaît ainsi clairement l'existence potentielle d'un grand nombre de composés et il est important de pouvoir disposer d'une méthode fine pour avoir la certitude, lorsqu'on recherche un composé bien défini, qu'il n'est pas contaminé par des produits très voisins, même en faible quantité.

I. 1. 2.- CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER OU SUR COUCHE MINCE

I. 1. 2. 1.- PRINCIPE

Depuis longtemps, les mérites de la chromatographie dans l'analyse des mélanges complexes de produits voisins sont connus. C'est par exemple à la suite de la mise au point de l'analyse chromatographique des polyphosphates minéraux que des progrès notables ont été réalisés dans l'étude de ceux-ci, en ce qui concerne leur préparation, la vérification de leur pureté, l'analyse de mélanges, la séparation d'un produit défini, la détermination de la forme cyclique ou linéaire d'un phosphate condensé (51.2 - 62.7). Au stade analytique, on a utilisé la chromatographie ascendante mono- et bidimensionnelle sur papier dans divers solvants spécifiques. La chromatographie sur colonne a permis d'atteindre le stade préparatif lorsque furent mis au point des solvants à gradient de concentration. Depuis quelques années, il est possible d'utiliser la chromatographie sur couche mince depuis que des couches support et des solvants modifiés ont été élaborés (63.8 - 64.3).

Les résultats obtenus montrent que c'est une méthode puissante pour l'analyse et c'est dans ce sens que les efforts ont porté pour résoudre le problème posé par l'analyse d'un mélange d'organophosphates. En 1961, les moyens dont on disposait dans ce domaine étaient assez limités. Quelques systèmes de solvants avaient été proposés :

- ceux de F. CRAMER (62.5) :

(α) n-propanol : ammoniacque concentrée : eau - 6 : 3 : 1

(β) n-propanol : ammoniacque concentrée : eau - 8 : 1 : 1

- celui de J.S. CASIDA (58.1) :

(γ) isopropanol : ammoniacque concentrée - 75 : 25

pour chromatographie sur papier, en général ascendante.

On peut résumer de la façon suivante les faiblesses de ces systèmes :

- manque de résolution dans l'analyse de produits voisins.

- le papier utilisé comme support est inadéquat, car il supporte très mal les traitements assez corrosifs employés lors de la révélation et les cas où les taches sont observables par fluorescence ou dans l'U.V. sont plutôt rares. Des tentatives effectuées en vue d'améliorer la résistance chimique du papier par imprégnation avec des silicones ou même en lui substituant du papier de verre n'ont abouti qu'à de médiocres résultats.

Le premier problème à résoudre était d'améliorer sensiblement les possibilités de la chromatographie. Nous avons eu le chance de bénéficier au jour le jour de l'avancement des travaux dans ce domaine de notre collègue A. LAMOTTE. Les résultats intéressants auxquels il est parvenu ont été consignés dans une publication (65.3) dont nous ne reprendrons pas le détail.

Nous retiendrons la composition du solvant mis au point :

(S) butanol tertiaire : acétone : eau : ammoniacque concentrée - 50 : 40 : 10 : 10
le Kieselgel "G" de MERCK servant de couche support.

Dans une de ses conclusions, cet auteur indique que la chromatographie des esters complets est dirigée par leur poids moléculaire (?), tandis que la forme ionique des esters partiels a une grande influence sur leur séparation. La règle générale que l'on peut formuler dans le cas des esters orthophosphoriques s'énonce ainsi :



Les R_f des esters sont de valeurs très différentes comme l'indique le tableau suivant (figure 1) :

Esters éthyliques orthophosphoriques	R_f à 25° C
Monoéthylphosphate	0.07
Diéthylphosphate	0.50
Triéthylphosphate	0.96

Figure 1 - R_f obtenus avec S selon (65.3)

La concentration relative de l'ammoniaque dans le solvant est un facteur important de la valeur du R_f du diester, tandis qu'elle est de moindre influence sur celles des mono- et triesters (figure 2) :

Ethylorthophosphates	R_f avec 1% (v/v) NH_4OH concentrée	R_f avec 20% (v/v) NH_4OH concentrée
mono -	0.06	0.09
di -	0.32	0.59
tri -	0.85	0.98

Figure 2 - R_f obtenus avec S modifié selon (65.3)

Parmi les avantages de cette méthode, il est incontestable que l'on réalise un gain de temps très important. Une analyse complète ne demande pas plus de une à deux heures - au lieu de quinze heures environ sur papier. Quant à la révélation des taches, le support inerte permet d'opérer dans des conditions sévères de température et de concentration des agents utilisés. Relevons

entre autres la possibilité de révélation des triesters, ce qui était très difficile sinon impossible en utilisant le papier à cause de sa fragilité.

D'une manière générale, la révélation s'effectue à l'aide du réactif molybdique de composition suivante :

- molybdate d'ammonium : 10 g
- acide chlorhydrique concentré : 20 ml
- acide perchlorique concentré : 50 ml
- eau q.s.p. 1 litre

La présence des acides chlorhydrique et perchlorique est importante pour permettre l'hydrolyse des esters phosphoriques. Alors que le papier ne supporte pas des températures supérieures à 80° C à cause de la dégradation rapide entraînée par le réactif ci-dessus, il devient possible d'atteindre 110-130° C et même davantage, avec la couche de Kieselgel - d'où une hydrolyse beaucoup plus efficace et rapide. C'est ainsi que le triéthylphosphate a pu être enfin révélé. Le phosphomolybdate formé à l'emplacement de chaque tache est soumis à l'action réductrice du gaz sulfhydrique et les taches apparaissent en bleu sur un fond plus ou moins jaune-brun.

Dans le cas des esters à forte condensation en carbone, ce qui vaut par conséquent pour les esters benzyliques où la teneur en C est de 50% et plus, le traitement avec le réactif molybdique a pu être remplacé avantageusement par un seul traitement à l'acide sulfurique dilué. Par chauffage à 130° C, la partie organique est oxydée jusqu'au stade de carbone libre et les taches apparaissent ainsi en gris noir sur un fond blanc. Ceci permet de détecter des taches de faible importance et également de photographier les chromatogrammes en lumière réfléchie où le contraste est bon. Ce procédé de conservation des documents est également intéressant et, à notre avis, supérieur à celui qui consiste à détacher les couches après recouvrement avec une couche de polymère en émulsion qui donne un film dur et adhésif après chauffage.

I. 1. 2. 2.- PRATIQUE DE LA CHROMATOGRAPHIE

Nous décrivons assez sommairement le processus mis en oeuvre pour l'analyse chromatographique sur couche mince. Nous avons utilisé le matériel commercialisé par la firme DESAGA :

- cuve de développement à couvercle rodé
- plaques de verre supportant la couche, de 5 x 20 cm ou 20 x 20 cm
- épandeur permettant d'obtenir une épaisseur de la couche de 0,25 mm environ.

Pour la préparation de la couche, nous avons utilisé 30 g de Kieselgel G (contenant environ 12 à 13% de gypse comme liant) délayés dans 60 ml d'eau : une telle quantité permet d'enduire 5 plaques de 20 x 20 cm. En 2 minutes, la suspension est bien homogène et aussitôt répandue pour éviter un début de prise en masse. Les plaques sont séchées à l'air puis activées à l'étuve à 110° C pendant 20 minutes.

Le solvant S, dont nous avons donné la composition en I.1.2.1, est introduit dans la cuve au moins une heure avant utilisation pour obtenir une saturation convenable de l'atmosphère. 110 ml de S suffisent pour avoir une épaisseur de 5 mm de solvant.

Dans le cas où une analyse rapide peut suffire, il est possible de chromatographier directement sur la couche obtenue après épandage et séchage, mais nous avons constaté qu'il était préférable pour une analyse fine de prétraiter la couche avant de déposer les produits à étudier. Nous réalisons pour cela une migration du solvant à blanc de façon à débarrasser la couche des quelques impuretés qui peuvent s'y trouver. En utilisation normale, nous faisons migrer le solvant sur 10 cm. A blanc, le front de solvant atteint 12 cm pour rassembler les impuretés dans la zone supérieure du chromatogramme qui n'est pas utilisée ensuite pour la chromatographie proprement dite. La plaque, séchée à chaud puis refroidie, est alors prête pour l'utilisation. La qualité de l'analyse se trouve ainsi nettement améliorée, en dépit d'une fragilisation de la couche : le front de solvant est très uniforme sur toute la largeur de la plaque, la résolution des taches est meilleure et il est alors possible de bien analyser les taches qui se trouvent près du front de solvant (celles correspondant aux esters complets).

Signalons enfin que les taches sont déposées à 1 cm du bord de la partie inférieure de la plaque et espacées entre elles de 1 - 1,5 cm. Il est très facile d'obtenir des taches d'un diamètre inférieur à 5 mm. La concentration en produits à analyser peut varier dans des limites assez larges : il est possible de détecter les taches à très faible concentration et d'autre part, la

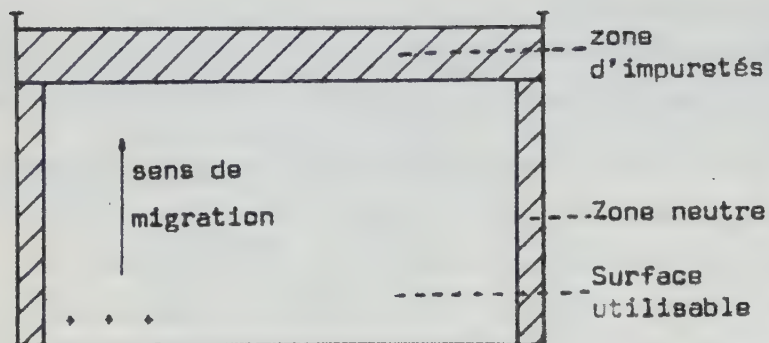


Figure 3 - Préparation d'une plaque pour chromatographie

couche support ne se sature qu'à des concentrations assez élevées. Nous estimons qu'il est possible de chromatographier depuis quelques γ jusqu'à 100 γ de produits. La dernière remarque concerne les effets de bord : il est connu -et surtout dans le cas de migration rapide - que les bords de plaque exercent un effet frein sur la migration du sol-

vant. Pour cela, nous avons isolé des bandes de 1 cm de large sur chaque bord vertical. La migration du solvant est alors en tous points satisfaisante. Nous donnons (figure 3) un schéma de la plaque prête pour utilisation.

I. 1. 2. 3.- CHROMATOGRAPHIE RADIOACTIVE

Nous n'avons fait que signaler la possibilité de chromatographier sur papier sans en parler davantage, car, dans la pratique courante, nous ne l'avons pour ainsi dire pas utilisée pour l'analyse des organophosphates. Cependant, elle nous a été de quelque service lorsque nous avons travaillé à la préparation de HDBz ^{32}P . Nous aurions pu tirer parti de la chromatographie sur couche mince soit par autoradiographie (semi-quantitatif), soit par comptage le long de la piste de migration de la tâche (quantitatif). Ne disposant pas du matériel idéal dans ce cas, nous nous sommes tourné vers la chromatographie sur papier et nous pouvions alors utiliser un matériel de mesure approprié : passeur de chromatogrammes, compteur β^- à circulation de méthane d'un bon rendement, sortie sur une échelle de comptage et un marqueur de temps ou un enregistreur graphique, la marche de l'ensemble étant automatique (Ensemble FRIESEKE & HOEPFNER).

S'il s'agit de vérifier la pureté d'un produit, la méthode est valable. Par contre, pour l'analyse d'un mélange, l'inconvénient résulte d'une part, de taches assez diffuses et d'autre part, d'une séparation peu efficace

notamment entre un diester et un triester orthophosphoriques. La localisation des taches peut être effectuée en combinant la révélation chimique et la mesure de l'activité sur le trajet du solvant. Par intégration du nombre de coups correspondant à chaque tache, il est possible de déterminer la composition relative d'un mélange avec une assez bonne approximation.

I. 1. 3.- DETERMINATIONS QUANTITATIVES

La chromatographie sur couche mince ou sur papier ne permet en définitive que des déterminations qualitatives ou semi-quantitatives dans le cas d'un mélange d'organophosphates. Dans des conditions très strictes, on pourrait espérer par voie densitométrique sur plaque (en lumière transmise) une évaluation à 5% près des composants d'un mélange, mais nous ne disposons pas de l'équipement nécessaire et nous nous sommes contentés de procéder à des estimations visuelles. Dans la recherche d'un produit unique, nous pouvions ainsi le qualifier de "chromatographiquement pur" lorsqu'il n'apparaissait aucune trace d'impuretés à la révélation si l'on a travaillé sur couche mince, les hautes performances permises dans la détection - bien meilleure que sur papier - permettent de situer la pureté du produit à 98-99% minimum.

Seules les analyses chimiques plus appropriées permettent une évaluation plus précise. Pour cela, nous avons procédé à des analyses élémentaires - ce qui, dans le cas des esters phosphoriques simples, revient à déterminer les pourcentages relatifs en phosphore, carbone et hydrogène. En outre pour les esters acides, nous avons mesuré leur masse moléculaire par potentiométrie et, d'après l'allure des courbes de titration, vérifié qu'il s'agissait d'un diester - un monoacide donc un seul saut de pH -, ou d'un monoester - un diacide donc 2 sauts de pH.

La détermination des teneurs en C et H a été effectuée suivant les techniques de microanalyse organique adaptées aux composés phosphorés. Il est en effet indispensable d'ajouter à l'échantillon soumis à l'analyse un peu d'hémi-pentaoxyde de vanadium V_2O_5 , pour éviter que la présence de phosphore n'affaiblisse le résultat en C%. Ces analyses ont été effectuées au laboratoire de microanalyse du C.N.R.S. de LYON.

Pour la détermination de la teneur en P, nous avons utilisé la méthode classique de précipitation après minéralisation sous forme de phosphate ammoniacomagnésien, terminée soit par gravimétrie du phosphate de magnésium après calcination à 800° C, soit par volumétrie par l'EDTA du magnésium précipité (54.1 - 63.7). Il a été proposé un nombre important de méthodes variées pour doser le phosphore dans les phosphates organiques. Bien que nous n'ayons pas eu à rechercher de méthodes particulières, nous pensons que la spectrophotométrie sur le complexe phosphovanadomolybdique (50.1) ou la photométrie de flamme appliquée au phosphore (64.2) seraient d'un grand intérêt surtout lorsqu'on ne dispose que de peu de produit.

I. 2.- PREPARATION DE L'ACIDE DIBENZYLPHOSPHORIQUE SELON DES PROCÉDES DECRITS

Une revue rapide des diverses méthodes de préparation de l'acide dibenzylphosphorique fait apparaître que l'on a tenté de l'obtenir depuis longtemps.

Ce sont en effet, LOSSEN et KÖHLER qui, en 1891, hydrolysent le tribenzylphosphate par une solution aqueuse concentrée de potasse (91.1).

En 1940, LYNEN obtient l'acide dibenzylphosphorique par action de l'anhydride phosphorique sur l'alcool benzylique et le sépare du mélange en passant par les sels de Baryum (40.1)

Depuis 1945, divers procédés plus ou moins pratiques ont été proposés :

a - hydrolyse du dibenzylchlorophosphate par un mélange eau-pyridine (45.1)

b - oxydation du dibenzylphosphite :

- par le brome en solution dans le tétrachlorure de carbone à 0° C (48.1)
- par la soude concentrée en présence de tétrachlorure de carbone (50.2)
- par divers oxydants tels que les acides iodique et periodique, l'hypochlorite de sodium et le permanganate de potassium (60.6)

c - monodébenzylation du tribenzylphosphate :

- par un iodure alcalin ou alcalino-terreux (NaI ou BaI₂) (55.2)
- par l'intermédiaire d'une base tertiaire : morpholine, N-méthyl morpholine, pyridine ou quinoléine (49.2 - 50.2)
- par action du chlorure de lithium anhydre en solution dans l'éthoxyéthanol à 100° pendant 2 heures (50.3)

d- action de l'acide orthophosphorique cristallisé sur l'alcool benzylique :

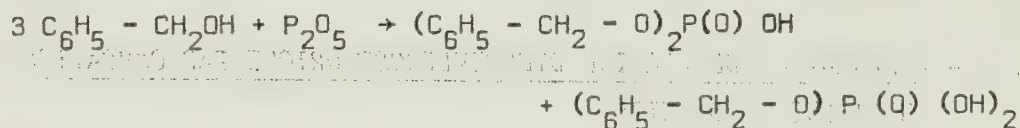
- en présence de triéthylamine et de l'(α-éthoxy-β-carbéthoxyvinyl) diéthylphosphate (61.6).
- en présence d'une base tertiaire et de trichloracétonitrile (60.6 - 61.5)

Les méthodes décrites en a-, c- et d- ne sont guère intéressantes : les préparations du dibenzylchlorophosphate et du tribenzylphosphate les rendent peu pratiques (a- et c-) et celles décrites en d- offrent surtout un intérêt théorique.

Sur l'ensemble, nous avons repris deux méthodes seulement que nous allons exposer en détail.

I. 2. 1. - METHODE DE F. LYNEN (40.1)

La réaction proposée est la suivante :



A une solution de 220 g. d'alcool benzylique dans 200 ml d'éther anhydre, on ajoute peu à peu sous agitation 90 g. d'anhydride phosphorique, en refroidissant de temps en temps le mélange pour que la réaction ne devienne pas trop tumultueuse. Lorsque P₂O₅ a réagi totalement, le mélange est repris par l'eau et neutralisé avec du carbonate de baryum. Les sels de baryum des acides benzyolphosphoriques précipitent. La neutralisation est achevée par addition d'eau de baryte en présence de phénolphthaléine. La suspension aqueuse des sels de baryum est portée à l'ébullition et la bouillie filtrée à chaud. En répétant l'opération plusieurs fois, le dibenzylphosphate de baryum soluble dans l'eau est épuisé de la masse des sels précipités. Et il recristallise fa-

cilement par refroidissement de la solution saturée à chaud. Après filtration et séchage sur P_2O_5 , ce sel apparait sous forme d'aiguilles feutrées blanches très légères.

La transformation en acide dibenzylphosphorique s'effectue par traitement du sel de baryum dissous avec une solution de sulfate de sodium en quantité juste suffisante. Après filtration du sulfate de baryum formé, l'addition d'un excès d'acide chlorhydrique à la solution du sel de sodium entraîne la précipitation de l'acide dibenzylphosphorique. L'huile précipitée se solidifie rapidement par grattage et on recueille un produit blanc cristallisé - 38 g. d'acide brut. Après recristallisation dans l'éther ordinaire ou dans un mélange chloroforme-éther de pétrole (30-60°), on obtient 29 g. d'acide de point de fusion 79-80° C - soit en rendement de 17% environ.

Analyse élémentaire :	C %	H %
Calc.	60.43	5.39
Tr.	59.97	5.53

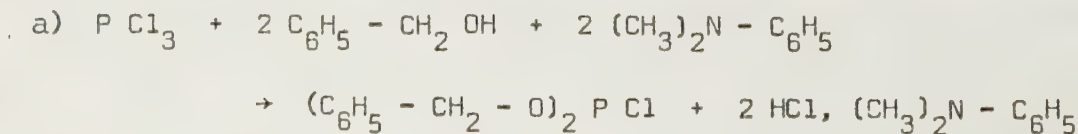
Bien que de mise en oeuvre facile, cette méthode est cependant peu intéressante à cause de son faible rendement et de son caractère fastidieux. La suivante nous est apparue d'un intérêt supérieur.

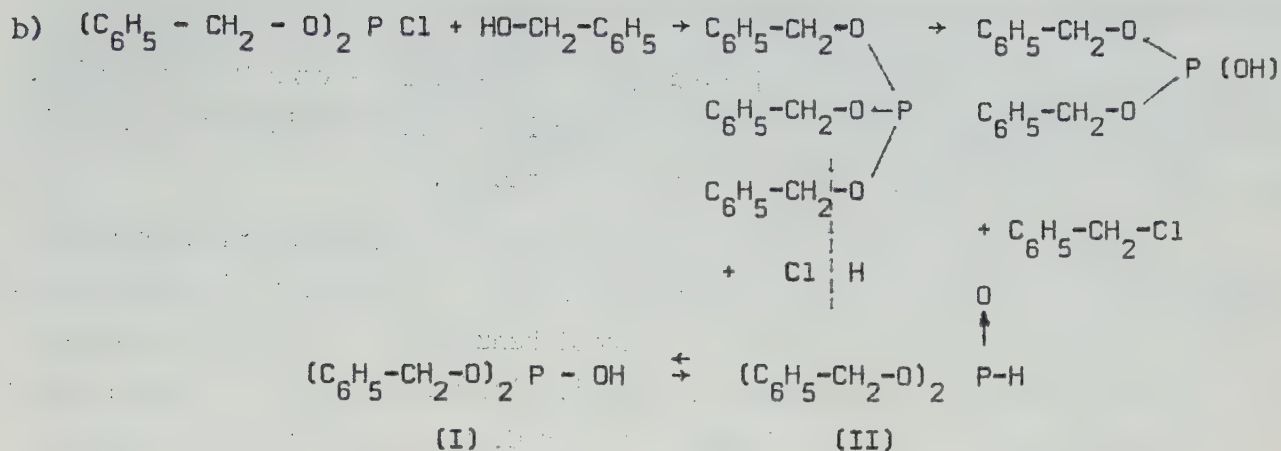
I. 2. 2.- PREPARATION DE L'ACIDE DIBENZYLPHOSPHORIQUE PAR OXYDATION DU DIBENZYLPHOSPHITE

I. 2. 2. 1.- PREPARATION DU DIBENZYLPHOSPHITE $(C_6H_5-CH_2-O)_2 P(O)H$

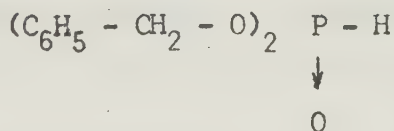
Décrite pour la première fois en 1945 par ATHERTON et Coll. (45.1) cette préparation a été légèrement améliorée par la suite et nous avons travaillé selon la dernière version qu'en a donné ATHERTON en 1957 (57.2).

La méthode proposée par cet auteur est basée sur la réaction :





Nous avons écrit l'équilibre de tautomérisation possible entre le dibenzylphosphite (I) et le dibenzylphosphonate (II). Les études de structure entreprises par DAASCH (58.4) pour élucider cet équilibre possible entre une forme "énol" et une forme "cétone" dans le cas des dialcoylphosphites ont montré que la forme énolique (I) n'existait pas : elle n'a jamais pu être mise en évidence par spectrographies infra-rouge et Raman. Même si l'équilibre existait, la quantité d'énol (I) serait si faible qu'elle serait en-dessous du seuil de sensibilité, si bien que l'on peut admettre que la forme (II) existe réellement seule. D'ailleurs, une étude de OEHME et Coll. (57.3) sur le dibenzylphosphite lui-même aboutit aux mêmes conclusions, à savoir l'existence sous la forme



Pour obtenir un rendement élevé et un produit de bonne qualité, il n'est pas superflu de procéder à une bonne purification des réactifs mis en oeuvre :

- l'alcool benzylique est desséché par simple distillation et élimination de la fraction de tête contenant l'azéotrope eau-alcool, ou par distillation sur benzylate de sodium formé in situ.
- le trichlorure de phosphore est distillé sous courant d'azote sec
- la N, N-diméthylaniline est distillée sous vide et conservée sur sulfate de magnésium anhydre.

- le benzène est distillé sur anhydride phosphorique

Il est important en outre de travailler à basse température - vers 0° C ou moins. La réaction d'estérification étant très exothermique, nous opérons dans un bain glace-sel (~- 18° C) avec une agitation très efficace.

A une solution refroidie de 137,5 g (87 ml - 1 mole) de trichlorure de phosphore dans 750 ml de benzène dans un ballon de 3 litres, nous ajoutons goutte à goutte un mélange de 216 g (2 moles) d'alcool benzylique et de 240 g (2 moles) de N, N-diméthyylaniline préalablement refroidi. L'opération dure 1,5 heure, environ, la température ne dépassant jamais + 1 à 2° C. Le chlorhydrate de la base tertiaire précipite dès sa formation et on obtient une bouillie très épaisse que l'on agite encore 1,5 heure. L'addition ultérieure de 108 g (1 mole) d'alcool benzylique permet la transformation du dibenzylchlorophosphite en dibenzylphosphite. L'opération dure environ 40 minutes et le mélange final est assez fluide. On maintient l'agitation pendant 1,5 heure.

Le chlorhydrate de diméthylianiline est éliminé par lavage de la phase organique avec 3 x 350 ml d'eau, les impuretés acides par lavage avec 3 x 350 ml d'ammoniaque 3 N. On termine par un lavage avec 3 x 350 ml d'eau. En fin d'opération, la décantation devient de plus en plus difficile à cause de l'émulsion qui se forme entre les deux phases non miscibles.

La phase organique est séchée sur sulfate de sodium anhydre, puis le benzène est chassé sous vide à température ordinaire. Il reste alors une huile jaunâtre (~ 350 g) qui est soumise à un vide très poussé sous agitation dans l'évaporateur rotatif ERAL. Sous 10^{-3} Torr, le chlorure de benzyle distille lorsque le mélange est porté vers 80 - 100° C au bain-marie (durée : 4 heures). Le résidu (229 g) constitue le dibenzylphosphite brut - soit un rendement de 87,5%.

Le produit obtenu est d'une pureté très satisfaisante, car il cristallise par refroidissement entre 0 et 5° C, alors que le point de fusion relaté pour le produit pur est + 17° C. Signalons que le produit commercialisé par la firme LIGHT (et pourtant vendu très cher) ne cristallise pas à - 20° C.

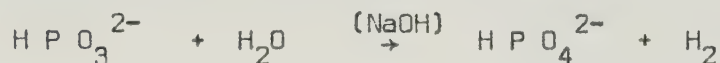
Nous avons tenté une purification plus poussée du dibenzylphosphite, bien qu'elle soit réputée difficile et dangereuse. On sait en effet que ce produit se décompose à 160° - un chauffage prolongé à 120° ayant le même effet. La

décomposition est très exothermique et la distillation très capricieuse ne peut être entreprise que sur de petites quantités (< 50 g).

Nous ne sommes pas parvenus au but à cause d'un matériel mal adapté et n'avons pu que vérifier les faits déjà signalés. Par chauffage au bain d'huile à 150° C et sous 10^{-3} Torr de 25 g de phosphite brut, nous avons atteint le début de distillation en 2,5 heures et peu de temps après, c'était la décomposition très violente, qui mène à la formation d'un polymère blanc très dur et d'une forte quantité de phosphine qui s'est enflammée dans la rampe à vide lors de la remise à la pression atmosphérique. L'expérience n'a pas été renouvelée, puisque le produit brut suffit pour la deuxième phase de la préparation.

I. 2. 2. 2.- OXYDATION DU DIBENZYLPHOSPHITE

Nous avons utilisé la méthode décrite par CLARK et TODD (50.2). On sait qu'un phosphite en présence soit de palladium divisé, soit de soude concentrée, subit une réaction qui peut être schématisée par :



C'est sur cette propriété que repose la transformation du dibenzylphosphite en dibenzylphosphate.

A une solution de dibenzylphosphite dans le tétrachlorure de carbone maintenue vers 0° C, nous ajoutons lentement de la soude concentrée (11 N) dans le rapport de 242 ml de solution de soude pour 50 g de phosphite dans 250 ml de CCl_4 . La réaction est très exothermique et il se forme presque aussitôt un abondant précipité du sel de sodium. L'agitation est maintenue pendant 5 heures à la température ambiante, puis le mélange est porté à reflux pendant deux heures au bain-marie pour transformer le tétrabenzylpyrophosphate présent en dibenzylphosphate de sodium. Le sel de sodium est recueilli par filtration après refroidissement vers 0° C. Après lavage au tétrachlorure de carbone et dissolution dans l'eau, il est transformé en acide dibenzylphosphorique par addition d'acide chlorhydrique. Après recristallisation dans l'éther, on obtient 33 g d'acide pour 50 g de phosphite - soit un rendement de 62%.

Bien que les opérations soient plus longues qu'en I.2.1, cette

méthode a l'avantage de permettre la préparation de quantités abondantes d'acide dibenzylphosphorique, mais il faut reconnaître qu'elle n'est pas très économique. Les déterminations effectuées sur un échantillon de produit ainsi obtenu montrent que celui-ci est de fort bonne qualité :

F 79-80° C	C%	H%
calc.	60.43	5.40
tr.	60.58	5.49

I.2.3.- PREPARATION DE L'ACIDE DIBENZYLPHOSPHORIQUE MARQUE HDBZ ³²P

Nous décrivons ici la méthode de préparation de l'acide dibenzylphosphorique P-32.

En premier lieu, nous avons tenté d'irradier un échantillon d'acide dibenzylphosphorique très pur (F 80° C) dans un flux de neutrons thermiques (10^{10} neutrons/s/cm²) à l'intérieur du réacteur MELUSINE du C.E.N.G. (GRENOBLE). L'échantillon (200 mg) était disposé dans un tube de quartz scellé. Après 11 jours, l'échantillon retiré de la pile avait un aspect mielleux et une forte coloration brune. Après dissolution dans le benzène, le mélange a été analysé par chromatographie radioactive. Nous avons opéré sur papier Schleicher & Schüll 2040 a et avec le solvant de CRAMER (62.5) :

n-propanol-ammoniaque concentrée-eau

8 : 1 : 1

en utilisant l'équipement de mesure FRIESEKE & HOEPFNER. Le résultat apparaît dans l'enregistrement ci-contre (figure 4).

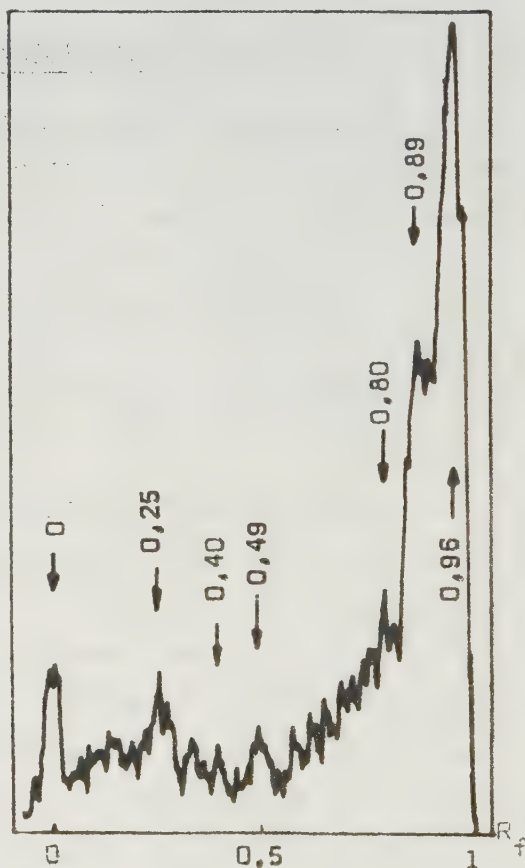


Figure 4 - Chromatographie radioactive d'un échantillon d'acide dibenzylphosphorique irradié aux neutrons.

Il apparaît, en plus de la tache principale ($R_f = 0.96$) de dibenzylphosphate, plusieurs taches correspondant à des produits de dégradation ou de condensation de $R_f : 0.89 - 0.80 - 0.49 - 0.40 - 0.25$ avec une quantité notable d'acide orthophosphorique ($R_f = 0$). Le dibenzylphosphate s'est par conséquent fortement dégradé en cours d'irradiation. La réaction nucléaire $^{31}\text{P}(n,\gamma)^{32}\text{P}$ provoque au niveau du noyau une agitation thermique telle qu'il y a rupture des liaisons $- \text{P} - \text{O} - \text{C} -$, l'effet de recul de l'atome chaud libérant une énergie bien supérieure à l'énergie de liaison. MAUTNER et Coll (62.3 - 63.2) ont également tenté de marquer le phosphore des nucléotides par activation neutronique: ce fut pratiquement un échec total, car les molécules sont encore plus fragiles. Cette expérience de marquage, en somme impossible puisqu'actuellement nous ne saurions pas mener à bien la séparation de HDBz ^{32}P à partir du mélange, n'aurait pas été tentée si nous avions connu plus tôt les travaux de SIUDA (62.6). Cet auteur a en effet étudié les produits de dégradation obtenus à la suite d'une réaction (n,γ) sur les mono-, di- et tributylphosphates et les résultats de ses déterminations sont rassemblés dans la figure 5.

Avant irradiation	Après irradiation			
	% (I)	% (II)	%(III)	% phosphore minéral
$\text{Bu}_3 \text{PO}_4$ (I)	31	33	22	9
$\text{Bu}_2 \text{HPO}_4$ (II)	2.4	16	53	26
$\text{Bu H}_2\text{PO}_4$ (III)	0.8	0.8	30	60

Figure 5 - Composition des esters butyliques après irradiation neutronique
(flux des neutrons thermiques : $\sim 10^{11}$ neutrons/s/cm²)

A la suite de cela, nous nous sommes procurés du dibenzylphosphite - P32 (PB 64) préparé au Radiochemical Centre d'Amersham (Grande-Bretagne). L'échantillon de très forte activité spécifique que nous avons reçu (24 mC environ pour 823 mg de phosphite) est très probablement synthétisé à partir de $^{32}\text{P Cl}_3$ de haute acti-

tivité spécifique qui peut lui-même être obtenu soit par réaction (n, γ) sur PCl_3 (59.4) ou par chloration de ^{32}P . A notre niveau, une telle synthèse de phosphite soulevait trop de difficultés, alors que nous n'avons plus eu qu'à diluer l'échantillon actif dans 25 g de dibenzylphosphite inactif et oxyder l'ensemble comme il est décrit en I.2.2.2 pour obtenir un stock d'acide dibenzylphosphorique marqué à ^{32}P .

I.3. - PREPARATION DE DEUX SUBSTANCES DE REFERENCE :

L'ACIDE MONOBENZYLPHOSPHORIQUE ET LE TRIBENZYLPHOSPHATE

En vue de résoudre les problèmes analytiques ultérieurs, il nous était indispensable de posséder des échantillons des trois esters orthophosphoriques de l'alcool benzylique et nous avons dû préparer deux autres substances-références, à savoir l'acide monobenzylphosphorique (H_2MBzP) et le tribenzylphosphate (TBzP). Dans les deux cas, nous n'avons pas spécialement recherché un rendement élevé. Pour le H_2MBzP , nous nous en sommes tenus aux procédés décrits. En ce qui concerne le TBzP , nous décrirons un mode d'obtention original qui a été le fruit de recherches tentées dans un autre but.

I. 3. 1.- PREPARATION DE L'ACIDE MONOBENZYLPHOSPHORIQUE

Plusieurs méthodes ont été proposées pour obtenir le H_2MBzP :

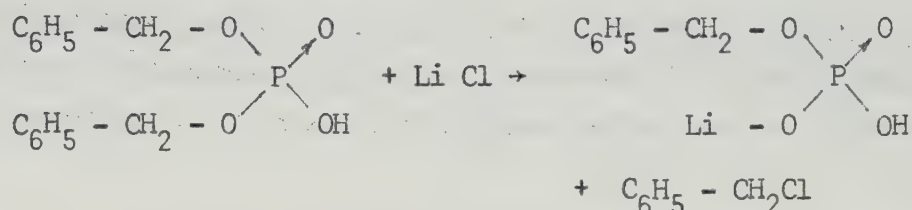
- a - hydrogénolyse de l'acide dibenzylphosphorique en milieu eau-éthanol en présence de Pd O_2 (56.6)
- b - hydrolyse alcaline du benzyl-di-(p-nitrophényl) phosphate (57.4)
- c - débenzylation de l'acide dibenzylphosphorique par le chlorure de lithium dans l'éthoxyéthanol (58.5)
- d - action de l'acide orthophosphorique cristallisé sur l'alcool benzylique en présence de triéthylamine et de trichloracétonitrile (60.6)

e - d'écycanoéthylation du benzyl-di-(β-cyanoéthyl) phosphate par la baryte en présence de lutidine (60.3).

Nous avons étudié les procédés c - et e - .

I.3.1.1.- DEBENZYLATION DE L'ACIDE DIBENZYLPHOSPHORIQUE

Une solution de 10 g de HDBzP dans 125 ml d'éthoxyéthanol saturé de chlorure de lithium anhydre est portée sous reflux pendant 10-15 minutes. Dès le début de l'ébullition, le sel de lithium précipite suivant :



En fin de réaction, on perçoit très nettement l'odeur du chlorure de benzyle. Le mélange est traité par 125 ml de H₂SO₄ N et extrait 5 fois à l'éther (~ 300 ml). La phase étherée est évaporée à sec, dissoute dans l'alcool éthylique (40 ml) et traitée par 10 ml d'ammoniaque concentrée. Le sel d'ammonium précipite sous forme d'un solide blanc très fin et on l'insolubilise par addition de 200 ml d'éther et filtre. Le monobenzylphosphate d'ammonium est dissous dans l'eau et la solution aqueuse passée sur une colonne d'Amberlite IR 120 (H⁺). Après évaporation de l'éluat, on obtient 3 g d'un acide bien cristallisé.

L'examen du point de fusion du dérivé obtenu a mis en évidence une anomalie. Celui-ci s'étendait de 107 à 132° C. Notons à ce propos les écarts importants relevés dans la littérature :

F = 92 - 93° C (58.5), 94 - 96° C (57.4), 85 - 118° C (56.5)

Bien qu'il ne faille pas attendre un point de fusion très net à cause de la présence de deux groupements - OH acides dans la molécule, nous avons cherché à purifier ce mélange, d'autant plus que l'analyse potentiométrique n'indiquait pas un diacide comme attendu.

Nous avons extrait la masse globale au soxhlet avec 50 ml d'éther pendant trois heures. Le résidu dans la cartouche, de nature inconnue, avait un

point de fusion de 138 - 142° C, tandis que le produit extrait dans la phase étherée et recristallisé par addition d'éther de pétrole avait un point de fusion de 100 - 104° C. Par potentiométrie, nous avons pu vérifier qu'il s'agissait bien de l'acide monobenzylphosphorique :

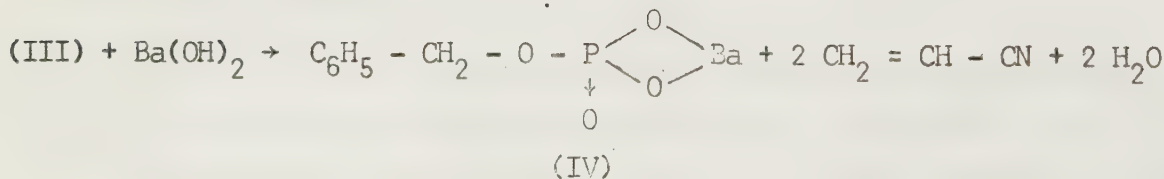
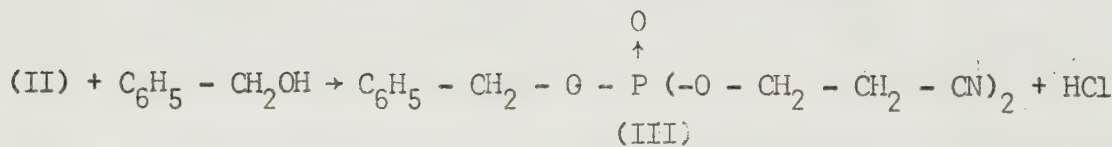
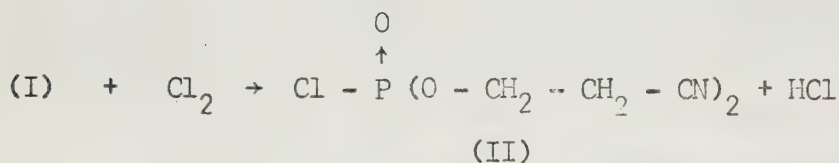
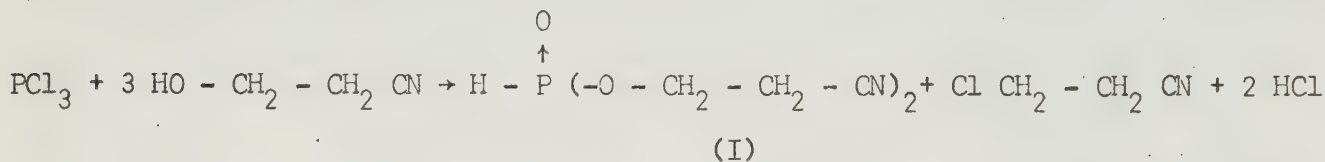
- 2 sauts de pH équivalents

- Masse moléculaire trouvée : M = 190 (M théorique = 188)

I.3.1.2.- DECYANOETHYLATION DU BENZYL- α -(β -CYANOETHYL) PHOSPHATE

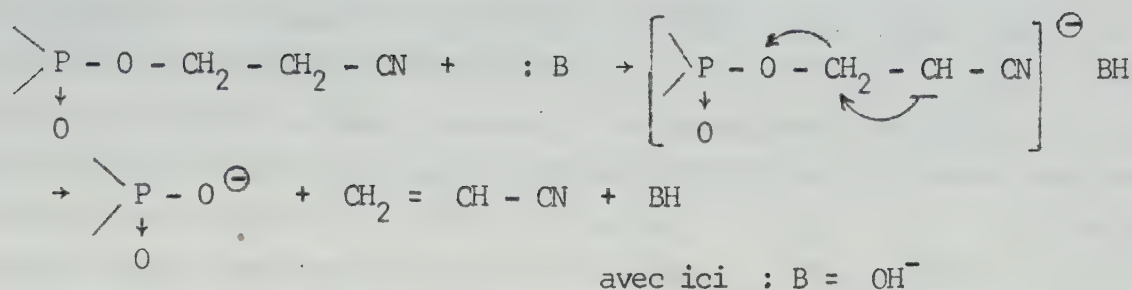
Il n'aurait pas été possible de mener à bien les opérations concernant ce procédé avec la seule référence 60.3. Aussi sommes-nous très redevable au Professeur K. DIMROTH de nous avoir communiqué un extrait de la thèse de H. MIRBACH (60.16).

Le schéma réactionnel est le suivant :



La liaison - P - O - C - dans (I) est labile, conformément au principe de la β -élimination : la présence du groupement fortement électronégatif - CN en position β provoque la scission sous l'action d'un accepteur de proton, suivant le

schéma :



Mode opératoire

A 8,7 ml (0,1 mole) de trichlorure de phosphore dans 100 ml de chlorure de méthylène (purifié par distillation sur P₂O₅ et K₂CO₃), on ajoute goutte à goutte sous agitation, barbotage d'azote purifié et refroidissement dans le mélange glace-sel, un mélange de 21,3 g (20,1 ml) d'hydracrylonitrile (produit Eastman Kodak) et 21,4 g (22,8 ml) de 2,6-lutidine. Le mélange, sorti du bain réfrigérant, est additionné deux heures plus tard de 11,4 ml de 2,6-lutidine dans 90 ml de chlorure de méthylène, puis traité par une solution saturée de chlore dans le tétrachlorure de carbone en excès. Après trois heures à la température ambiante sous agitation et barbotage d'azote purifié, l'excès de chlore est détruit par addition de quelques gouttes de cyclohexène.

La solution de chlorophosphate ainsi élaborée sert à la phosphorylation de 0,075 mole d'alcool, soit 8,1 g d'alcool benzylique que l'on mélange à 21,4 g de 2,6-lutidine et 60 ml de chlorure de méthylène. Les deux solutions refroidies vers 0° sont mélangées rapidement et on laisse reposer pendant 24 heures. Après évaporation du chlorure de méthylène sous vide, le résidu est traité par 150 ml d'acétone anhydre. Après refroidissement, le chlorhydrate de lutidine est filtré, puis lavé avec 2 x 75 ml d'acétone glacée. Les filtrats sont réunis et évaporés. Le résidu constitué de benzyl-di(β-cyanoéthyl) phosphate est mis en suspension dans un mélange de 450 ml d'eau et 45 g de baryte hydratée. Après 24 heures, la suspension est filtrée, le résidu solide épuisé à l'eau bouillante, la solution globale décolorée sur noir végétal pulvérisé et l'eau évaporée sous vide jusqu'à début de précipitation du sel. On achève alors la précipitation avec un large excès d'alcool méthylique. Nous avons recueilli, après filtration et séchage sur

P_2O_5 , 5 g de sel de baryum (cristaux nacrés).

Nous étions assez loin du rendement de 71% annoncé - l'hydrolyse du triester n'ayant dû être que partielle. Une étude thermogravimétrique du sel de baryum sur la thermobalance Chevenard (vitesse de chauffe : $150^\circ C$ /heure) nous a donné une perte de poids à $750^\circ C$ de 27,5% (pour 28% en théorie) - début de décomposition : $50^\circ C$, fin de décomposition : $350^\circ C$. L'analyse radiocristallographique du résidu à $750^\circ C$ a montré que c'était du pyrophosphate de baryum. Le sel formé était bien le monobenzylphosphate de baryum et, par traitement au sulfate de sodium, nous avons formé le sel de Na.

Il faut remarquer que la préparation de l'acide monobenzylphosphorique est assez ardue et qu'on ne peut se contenter de recueillir un produit final sans en vérifier la nature. Les quantités obtenues nous ont largement suffi pour effectuer le repérage chromatographique.

I.3.2.- PREPARATION DU TRIBENZYLPHOSPHATE

Nous décrirons comment nous avons obtenu le tribenzylphosphate, tout à fait par hasard puisque nous cherchions à former le tétrabenzylpyrophosphate, par action du chlorure de pyrophosphoryle sur le benzylate de sodium.

I.3.2.1.- LE CHLORURE DE PYROPHOSPHORYLE $P_2O_3Cl_4$

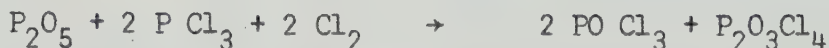
La préparation de ce réactif et la discussion de son existence ont fait l'objet de nombreuses publications. L'existence de ce réactif ne semble plus faire de doute maintenant et sa structure moléculaire a pu être établie.

VISCONTINI le signale le premier en 1954 : il l'obtient par hydrolyse ménagée de $POCl_3$ et distillation sous vide (54.5). GRUNZE le prépare par action de P_2O_5 sur $POCl_3$ en ampoule scellée pendant 48 heures à $200^\circ C$ (58.8) ou par hydrolyse partielle de $POCl_3$ suivie d'une distillation (63.9 - 63.10). Enfin CROFTS et Coll. (60.10) le préparent de façon assez simple par action de P_2O_5 sur PCl_3 en présence de chlore en milieu tétrachlorure de carbone.

Pendant ce temps, VAN WAZER et Coll. (60.8) discutent des possibilités d'existence des halogénures de polyphosphoryle en s'appuyant sur des détermina-

tions par résonance magnétique nucléaire. BAUDLER et Coll. (60.5) étudient la structure de $P_2O_3Cl_4$ par spectrographie infra-rouge, GERDING et Coll. (60.15) également par spectrographie Raman.

Nous avons repris le procédé de préparation de CROFTS - le plus pratique de tous ; la réaction de formation du chlorure de pyrophosphoryle est la suivante :



On pourrait utiliser directement le pentachlorure de phosphore PCl_5 - l'expérience montre qu'il vaut mieux le former in situ, le rendement en $P_2O_3Cl_4$ est alors bien supérieur.

Dans un ballon de 1 litre, on chauffe à reflux le mélange suivant :

P_2O_5 : 142 g (1 mole)

$P Cl_3$: 175 ml (2 moles)

CCl_4 : 200 ml

et on fait arriver dans le mélange à l'ébullition un courant de chlore desséché sur H_2SO_4 et P_2O_5 . On suit l'avancement de la réaction à la disparition de la masse solide et la fin de réaction est marquée par l'apparition d'une coloration jaune. Le reflux est alors maintenu pendant 0,5 heure - puis on laisse refroidir avec une garde de P_2O_5 . Le résidu solide peu important est filtré rapidement sur verre fritté n° 3 et on distille sous vide le mélange dans un appareil entièrement rodé. Il y a successivement élimination du chlore, de tétrachlorure de carbone, de l'excès de trichlorure de phosphore et de l'oxychlorure de phosphore formé. Puis la majeure partie du résidu distille à 104-105° C sous 14 mm. On recueille 167 g de chlorure de pyrophosphoryle incolore très dense et réfringent. En fin de distillation, il apparaît des fumées blanches et un résidu vitreux noirâtre. A la suite d'une seconde distillation, on recueille 120 g de produit : $Eb_{14 \text{ mm}} = 93^\circ \text{ C}$ pour $Eb_{12 \text{ mm}} = 90^\circ \text{ C}$ (62.2).

La pureté a été vérifiée par dosage de la teneur en P après hydrolyse :

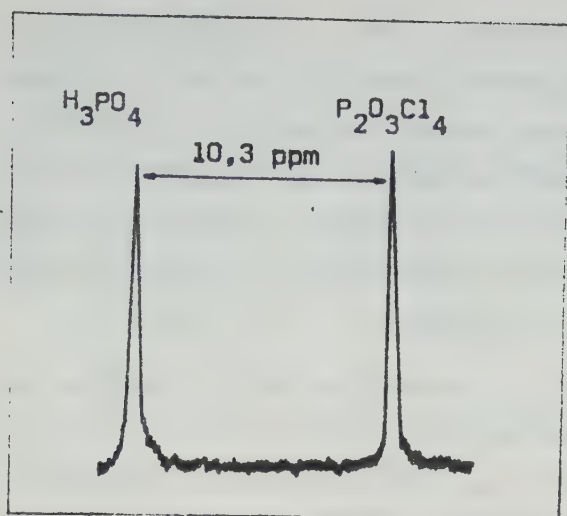
P % théorique : 24.62 trouvé : 24.6 - 24.8

Nous avons tenté la détermination de la masse moléculaire par cryométrie dans le benzène et le cyclohexane. Le produit est trop sensible à l'humidité atmosphérique et nous n'avons obtenu aucun résultat valable.

Par contre, nous avons pu comparer le spectre Raman* de notre produit avec les données de GERDING (60.15) et avons pratiquement retrouvé toutes les raies caractéristiques (voir tableau ci-dessous) :

$\nu \text{ cm}^{-1}$ d'après 60.9	intensité de la raie	+ raie repérée par nous
1312	15	+
806	2	-
713	5	+
649	1 - 2	-
611	2 - 3	+
560	8	+
531	1 - 2	-
507	15	+
454	1	+
425	20	+
408	2	+
364	4	+
343	10	+
316	1	+
290	2 - 3	+
249	6	+
213	1 - 2	+
192	5	+
166	10	+

* Nous remercions bien vivement H. LOISELEUR (spectrographie Raman) et M. PORTHAULT (RMN) d'avoir procédé aux déterminations en question



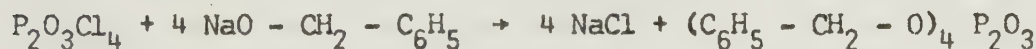
De même, l'étude en résonance magnétique nucléaire* sur le phosphore (figure 6) est en accord avec les données de (60,8) - nous n'observons que la présence de groupements terminaux et notons un déplacement chimique δ de + 10,3 p.p.m. (pour + 9,9 p.p.m. d'après 60.5).

Figure 6 - Spectre RMN du chlorure de pyrophosphoryle

I. 3. 2. 2.- REACTION ENTRE LE CHLORURE DE PYROPHOSPHORYLE ET LE BENZYLATE DE SODIUM

Le benzylate de sodium a été obtenu en traitant 12 g de sodium décapé et coupé en petits morceaux (sous une couche d'éther anhydre) par 150 g d'alcool benzylique de façon à obtenir une attaque totale du sodium ; il faut terminer par un léger chauffage. L'excès d'alcool benzylique ayant servi de solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif ERAL par chauffage vers 100° C sous un vide de 10^{-3} Torr pendant plusieurs heures. On recueille 61 g de benzylate de sodium en poudre fine que l'on conserve à l'abri de l'humidité.

Nous avons tenté de réaliser la réaction :



A une suspension de benzylate de sodium (32,5 - 0,25 mole) dans 400 ml d'éther anhydre, nous avons ajouté rapidement sous vive agitation le chlorure de phosphoryle (15,85 g - 0,0625 mole) en solution dans 100 ml d'éther anhydre. Au départ, la réaction est très exothermique. Puis le mélange est maintenu à léger reflux au bain-marie sous agitation pendant 12 heures. L'éther est chassé sous vide après filtration du chlorure de sodium formé. Le résidu est traité à l'eau en présence

de carbonate de baryum pour éliminer les esters acides - les esters complets non solubles formant une pâte avec le carbonate. Après filtration, le résidu pâteux est traité par l'éther pour dissoudre les esters complets. La phase étherée, lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium, est évaporée sous vide et on obtient un résidu semi-cristallisé (~ 20 g). Après recristallisation dans le mélange éther sulfurique-cyclohexane, on obtient 10 g de produit cristallisé en très fines aiguilles longues et brillantes. F : $63 - 63,5^\circ \text{C}$.

La masse moléculaire, déterminée par cryométrie dans le benzène, a été trouvée égale à 369. Le spectre infra-rouge du produit en solution dans le sulfure de carbone ne présente pas la bande caractéristique de la liaison - P - O - P - vers 970 cm^{-1} et l'analyse élémentaire donne :

C % 68,57 H % 5,77

Le composé isolé est donc le tribenzylphosphate ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{O}$)₃ P (O)

	C %	H %	M.	
calc.	68.49	5.71	368	F = $63,5^\circ \text{C}$
tr.	68.57	5.77	369	pour 64°C (55.3), 65°C (43.1)

Nous reportons (figure 7) le spectre infra-rouge de TBzP dans le sulfure de carbone.

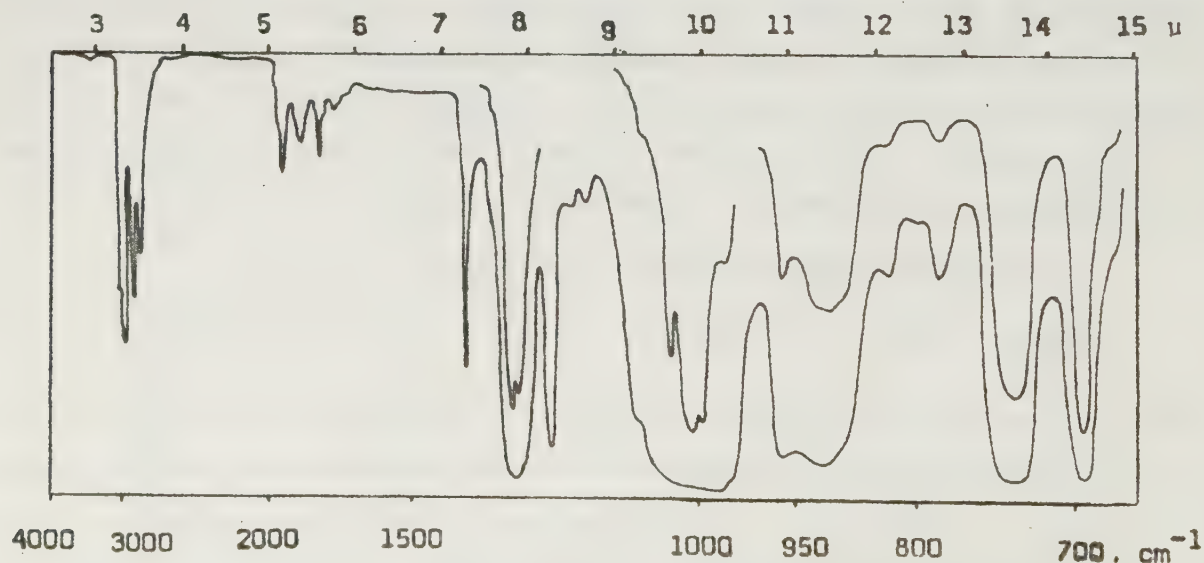


Figure 7 - Spectre infra-rouge du tribenzylphosphate dans S_2C

I. 4. - NOUVELLE METHODE DE PREPARATION DE L'ACIDE
DIBENZYLPHOSPHORIQUE AU MOYEN DE L'EXTRACTION PAR
SOLVANT

Nous avons au préalable suivi le procédé décrit par HARDY et SCARGILL en 1959 pour séparer les acides mono- et di-n-butylphosphoriques (H_2MBP et $HDBP$) au moyen de l'extraction par solvant (59.5). Il repose sur la très grande différence des coefficients de distribution entre une phase aqueuse et une phase organique non polaire (ici le tétrachlorure de carbone) d'un monoalcoylphosphate ($H_2MAlc.P$) et d'un dialcoylphosphate ($HDAlc.P$) - au moins à partir d'une condensation en carbone du groupement alcoyle suffisante. $H_2MAlc.P$ est en général très soluble dans l'eau, tandis que $HDAlc.P$ l'est peu et inversement dans un solvant non polaire.

Nous disposions pour cela d'une source de di-n-butylphosphate technique FLUKA et l'étude potentiométrique de ce mélange commercial avait fait ressortir qu'il contenait des pourcentages en poids de H_2MBP et de $HDBP$ sensiblement égaux - de l'ordre de 46%, le reste étant constitué par des impuretés non acides. Or, après purification selon le schéma indiqué (59.5), nous avons obtenu, avec d'excellents rendements, de l'acide di-n-butylphosphorique de pureté 99,8% et de l'acide mono-n-butylphosphorique de pureté 97,8% - la pureté ayant été déterminée par dosage potentiométrique. Au moins pour $HDBP$, les résultats sont tout à fait conformes aux prévisions et le produit obtenu est de très bonne qualité. Aussi avons-nous pensé pouvoir adapter cette méthode d'extraction liquide-liquide au mélange des esters benzylphosphoriques obtenus par réaction entre l'anhydride phosphorique et l'alcool benzylique.

Auparavant, nous indiquerons les caractéristiques des trois esters orthophosphoriques de l'alcool benzylique en chromatographie sur couche mince, car toute notre étude d'extraction a été basée sur cette technique de choix pour suivre la purification à ses divers stades.

I. 4. 1.- CARACTERISTIQUES CHROMATOGRAPHIQUES DES BENZYLORTHOPHOSPHATES

Chacun des trois esters ayant fait l'objet d'une préparation spéciale à l'état pur - voir paragraphes I.3.1.1 et I.3.1.2 pour H_2MBzP , I.2.1 et I.2.2.2 pour $HDBzP$ et I.3.2.2. pour $TBzP$, nous avons pu déterminer les R_f de chacun en utilisant le solvant S et des couches de Kieselgel "G", comme il est décrit en I.2.1. Rappelons la composition du solvant S :

butanol tertiaire : acétone : eau : ammoniaque concentrée 50 : 40 : 10 : 10

Nous déposons des taches fines à partir de solution à 1% dans le benzène pour $HDBzP$ et $TBzP$ et à 1% dans l'eau pour H_2MBzP . Après séchage des taches, la plaque est introduite dans la cuve pour développement et la migration du front de solvant sur 10 cm demande entre 45 minutes et 1 heure. Le solvant est évaporé à l'étuve à 100° , puis la plaque est mise à refroidir. On vaporise ensuite sur toute la surface du chromatogramme de l'acide sulfurique dilué ou le réactif molybdique (cf I.1.2.1) et porte la plaque à l'étuve à $110 - 130^\circ C$ pendant 5 - 10 minutes. Les taches apparaissent en noir plus ou moins intense sur le fond blanc. Même si l'on utilise le réactif molybdique, il est bien préférable de s'arrêter là dans la révélation, car après réduction par H_2S , les taches correspondant aux dérivés phosphorés se détachent moins nettement du fond également coloré.

Nous reproduisons ci-dessous un modèle de chromatogramme obtenu (fig.8) et les valeurs des R_f (fig.9).

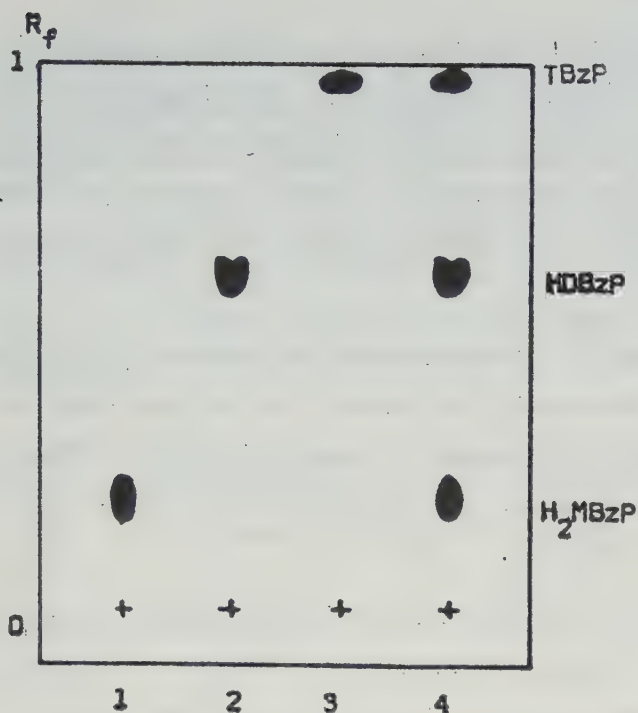


Figure 8 - chromatographie sur couche mince des esters benzylphosphoriques seuls (1, 2, 3) et en mélange (4).

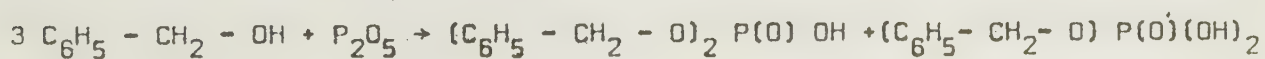
Esters	R _f
H ₂ MBzP	0.20
HDBzP	0.63
TBzP	0,97

Figure 9

Notons que la valeur des R_f ainsi déterminée n'a qu'une signification très relative. Elle fluctue assez sensiblement avec les variations de température. Aussi avons-nous utilisé en général HDBzP pur comme témoin. Il a été établi d'autre part que les dérivés minéraux (acide phosphorique, phosphates minéraux solubles) ne migrent pas dans ces conditions et demeurent pratiquement sur la tache de départ. Cela tient au solvant d'une part et au support d'autre part, car les ions Ca²⁺ provenant du liant (gypse) fixent les phosphates sous forme de dérivés insolubles.

I. 4. 2. - REACTION ANHYDRIDE PHOSPHORIQUE - ALCOOL BENZYLIQUE

Nous avons recherché les meilleures conditions pour réaliser la réaction proposée par LYNEN (40.1) et signalée en I.2.1 :



Il semblait intéressant de pouvoir travailler sans solvant, mais nous avons dû renoncer très vite. Même en disposant d'une bonne réfrigération externe et d'une agitation efficace, l'exothermicité au point d'impact entre P_2O_5 solide et l'alcool est telle que les produits se dégradent dès leur formation en donnant un mélange très fortement coloré en brun et la masse d'alcool ne digère pas entièrement le P_2O_5 ajouté.

Par la suite, nous avons essayé le tétrachlorure de carbone. Là encore, nous n'avons obtenu que de médiocres résultats, le solvant ne limitant pas de façon efficace la température du milieu réactionnel à cause d'un point d'ébullition trop élevé. Les déterminations ultérieures ont montré que le taux d'acide dibenzylphosphorique formé était assez faible.

Pour ces raisons, nous nous en sommes tenus à l'éther anhydre comme solvant, en dépit de ses inconvénients évidents, mais de peu d'importance toutefois. Nous avons ainsi vérifié à notre manière que si, pour des alcools de condensation peu élevée, la température du milieu réactionnel n'est pas un obstacle - CESARANO et LEPSKY (60.13) achèvent la réaction entre P_2O_5 et le n-butanol (sans solvant) à $95^\circ C$ -, ce paramètre a une grande importance dans le cas de l'alcool benzylique, car les esters benzyliques sont, surtout au cours de leur formation, thermiquement fragiles et manifestent une grande aptitude à la dégradation ou à la condensation.

Mode opératoire

A une solution de 220 g d'alcool benzylique dans 200 ml d'éther anhydre fortement agitée et réfrigérée (glace - sel), nous ajoutons peu à peu 90 g d'anhydride phosphorique en contrôlant l'écoulement à partir d'un container de forme conique étanche monté sur l'enceinte réactionnelle. L'addition est faite en 0,5 heure et alors presque tout le P_2O_5 a réagi. Le mélange est filtré rapidement sous vide et l'éther évaporé à la trompe à eau. On obtient un résidu assez visqueux et faiblement coloré en jaune. L'analyse chromatographique du mélange est reportée sur la piste 1 (figure 10). Outre les trois esters attendus (H_2MBzP , $HDBzP$ et $TBzP$), on remarque la présence d'esters lourds et probablement riches en groupements $-OH$ au voisinage de la tache de départ, une trace de dibenzyl-

pyrophosphate non symétrique probablement entre H_2MBzP et $HDBzP$, une quantité assez importante de dibenzylpyrophosphate symétrique entre $HDBzP$ et $TBzP$ et, confondu avec la tache de $TBzP$, probablement un peu de tétrabenzylpyrophosphate.

Signalons que le mélange d'esters débarrassé du solvant ne se conserve pas. Après un vieillissement de quelques semaines au réfrigérateur, nous n'avions plus qu'une masse blanche vitreuse très dure - résultat probable d'une polymérisation.

I. 4. 3.- SEPARATION DE L'ACIDE DIBENZYLPHOSPHORIQUE A PARTIR DU MELANGE

Un volume de mélange brut (100 ml) est dissous dans 4 volumes de tétrachlorure de carbone et la solution est traitée avec 2 x 5 volumes d'eau, ce qui entraîne l'élimination de la majeure partie de l'acide monobenzylphosphorique (piste 2 - figure 10), tandis que $HDBzP$ et $TBzP$ restent dans la phase organique - piste 3. La phase CCl_4 est traitée par un excès de soude 3 N (1 volume). Le sel de sodium de $HDBzP$ passe alors dans la phase aqueuse (piste 4), tandis que les esters complets restent dans la phase organique (piste 5) que l'on rejette. La phase aqueuse est lavée avec 2 x 1 volume de CCl_4 pour éliminer les impuretés non acides, puis décolorée sur noir végétal pulvérisé en l'agitant pendant 15 minutes environ. La solution est alors acidifiée avec 1 volume de HCl 4 N et $HDBzP$ précipité est extrait avec 2x2 volumes de CCl_4 . La composition de la phase organique est donnée sur la piste 6. Cette phase est lavée avec 2 x 1 volume de HCl 6 N, puis avec 3 x 1 volume d'eau et le tétrachlorure de carbone est chassé sous vide. On obtient une masse cristallisée (35 g) d'acide dibenzylphosphorique de point de fusion $74 - 75^\circ C$ et chromatographiquement pur (piste 7). Après recristallisation dans l'éther, le produit fond à $79 - 80^\circ C$

Suivant les opérations, le rendement en $HDBzP$ pur est de l'ordre de 30-35% (par rapport à $HDBzP$ théorique). Il faut bien admettre que c'est là une technique de purification très séduisante autant par sa simplicité que par son côté économique - surtout lorsqu'on sait que la firme ALDRICH (USA) commercialise l'acide dibenzylphosphorique de pureté moyenne (F $74-75^\circ C$) au prix d'environ 85 F. les 25 g ! Cela se justifie partiellement par le coût de la matière de base qui est le dibenzylphosphite.

Nous soulignerons encore l'intérêt exceptionnel de la chromatographie sur couche mince dans notre cas : il a été possible de connaître très rapidement et d'une manière sûre l'avancement de la purification à chaque phase de celle-ci.

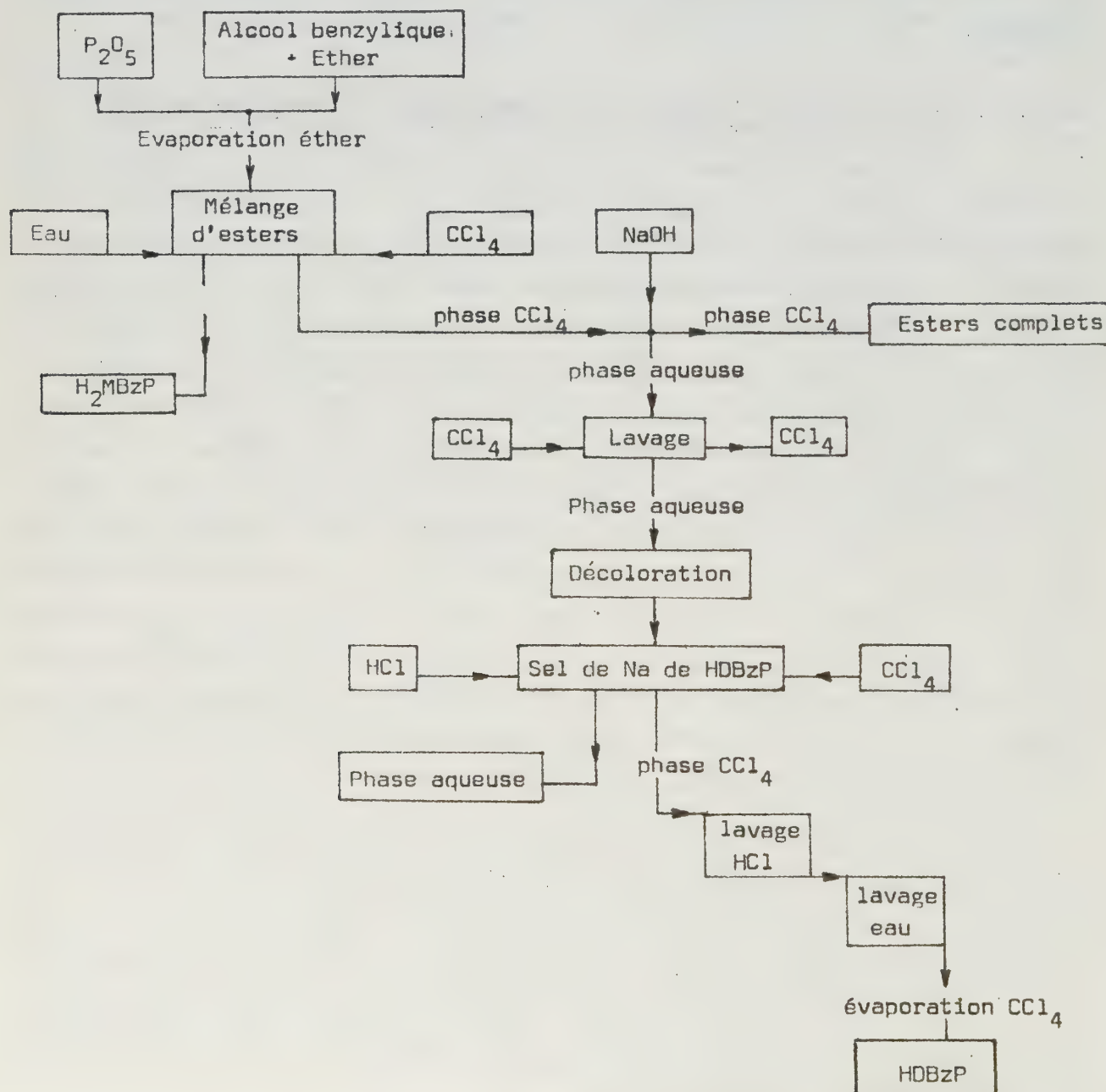


Schéma de fabrication de HDBzP



Figure 10 - "Film" chromatographique de la purification de l'acide dibenzylphosphorique

I. 4. 4.- ESSAI DE RECUPERATION DE L'ACIDE MONOBENZYLPHOSPHORIQUE

Nous avons cherché à retirer H_2MBzP des premières eaux de lavage de la solution organique du mélange initial. Pour cela, nous avons précipité les sels ferriques par addition de $FeCl_3$. Le sel ferrique ainsi obtenu est une poudre fine blanc jaunâtre. Ce sel insoluble en suspension dans l'eau a été traité par un excès de soude sous vive agitation. Après filtration de l'hydroxyde formé et du sel ferrique non détruit; nous obtenons une solution alcaline de sel de sodium. Après traitement sur une résine de forme acide, nous obtenons une solution de H_2MBzP presque pur - il n'apparaît qu'une très faible quantité d'acide orthophosphorique (piste 8).

I. 5.- PURIFICATION ET CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DE L'ACIDE DIBENZYLPHOSPHORIQUE

Comme nous devons utiliser par la suite l'acide dibenzylphosphorique dans des mesures physico-chimiques où le degré de pureté peut devenir un paramètre important, nous avons étudié les moyens de purification possibles et déterminé quelques caractéristiques sur le produit pur.

I. 5. 1.- PURIFICATION PAR FUSION DE ZONE

A partir d'un corps de bonne pureté (F 79-80° C), nous avons tenté de purifier davantage celui-ci par la méthode de la zone fondue. Les performances de cette technique dans la séparation d'impuretés de nature très voisine ou de points de fusion très proches semblaient promettre un résultat intéressant.

L'appareil utilisé était celui de la Société DAM. Le tube de verre contenant la charge à purifier était rempli avec 65 g d'acide dibenzylphosphorique fondu par chauffage au bain-marie entre 80-82° C. En début d'opération, il était facile d'obtenir des zones bien définies : bonne alternance entre zone fondue (~ 1 cm de haut) et zone solide (~ 4 cm de haut). Après 8 passages à la vitesse de 1 cm/30 minutes, il devient difficile de maintenir la bonne définition des zones - et au fur et à mesure, elles prennent un aspect laiteux jusqu'à ce que l'ensemble prenne en une masse blanchâtre amorphe - c'est là un signe certain de décomposition de l'acide dibenzylphosphorique et de la formation d'un polymère phosphoré. La mauvaise stabilité thermique de l'acide dibenzylphosphorique au voisinage de son point de fusion interdit toute purification par fusion de zone.

I. 5. 2.- PURIFICATION PAR CRISTALLISATION FRACTIONNEE

Par contre, nous avons utilisé avec succès la recristallisation dans l'éther ordinaire ou les mélanges chloroforme-alcanes : chloroforme-éther de

pétrole 30-60° C, chloroforme-cyclohexane - les solvants chlorés étant en général de bons solvants des composés organophosphorés, tandis que l'acide dibenzylphosphorique n'est pas soluble dans les hydrocarbures saturés. En partant d'un acide brut fondant entre 70 et 75° C (terme d'une préparation), nous obtenons facilement un produit recristallisé en grosses aiguilles prismatiques incolores fondant entre 79-80° C.

I. 5. 3.- DETERMINATION DU POINT DE FUSION PAR LA TECHNIQUE DE SKAU

La technique de SKAU (33.1) a été largement décrite et commentée par CLECHET (65.9). Nous avons d'ailleurs utilisé le même appareillage que cet auteur, mais sans aller jusqu'à l'exploitation des courbes de fusion pour une évaluation précise du degré de pureté du produit étudié - méthode de MATHIEU (54.2). N'ayant pas déterminé la chaleur latente de fusion de HDBzP, il n'est pas possible de calculer la pureté à partir d'un traitement mathématique de nos courbes de fusion.

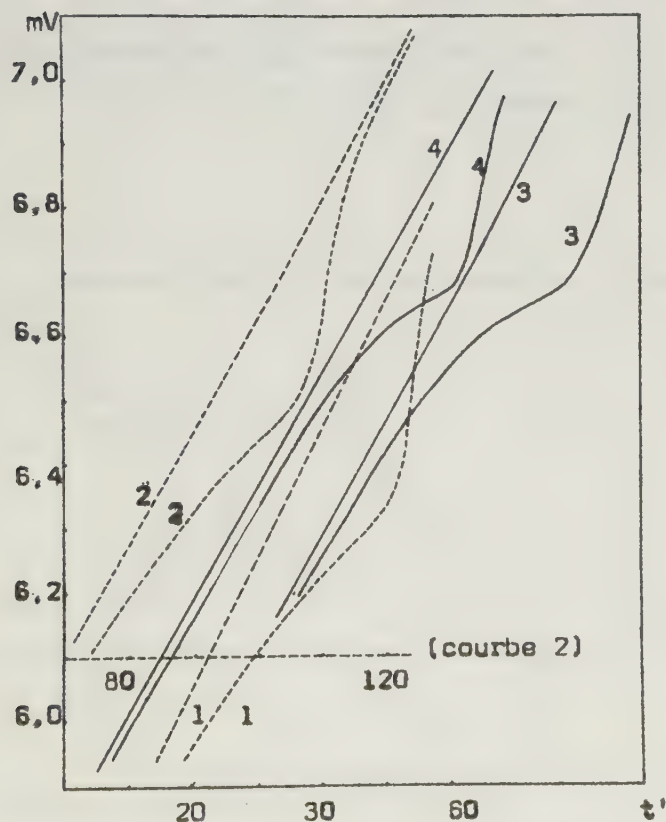


Figure 11- Courbes de fusion (selon SKAU)

Nous obtenons une famille de 4 courbes (figure 11), correspondant aux 4 recristallisations successives dans l'éther tout pur MERCK d'un produit brut. Signalons que la solubilité de HDBzP dans l'éther sec est bien inférieure à celle dans l'éther ordinaire.

Les droites - dans le système d'axes où le temps est porté en abscisses et la f.e.m. des thermocouples de mesure (température de l'enceinte et température de l'échantillon) en ordonnées - représentent l'échauffement pratiquement linéaire de l'enceinte,

tandis qu'au-dessous se trouvent les courbes de fusion.

A chaque recristallisation, la courbe de fusion va en s'améliorant, jusqu'à obtenir un bon palier de fusion à la 4ème recristallisation. Nous avons déterminé le point de fusion par extrapolation, en déterminant la f.e.m. au point d'intersection du palier avec la partie rectiligne de la courbe de réchauffement juste après le palier.

La relation entre la f.e.m. du thermocouple cuivre-constantan et la température (entre 0 et + 90° C) est donnée par :

$$e_{mV} = 0,03848 t + 4,39 \cdot 10^{-5} t^2 \quad (65.9)$$

soit $t^{\circ} C = 227,79 \sqrt{3,70177 + 0,439 e} - 438,268$

A la 4ème recristallisation, nous avons : $e = 3,339 \text{ mV}$

Soit $T_f = 79,50^{\circ} C$

Cette détermination est en bon accord avec les mesures courantes au microscope à platine chauffante, où nous avons $T_f = 79-80^{\circ} C$.

I. 5. 4.- SPECTRE INFRAROUGE

Nous avons enregistré le spectre infra-rouge de l'acide dibenzylphosphorique solide (pastille de KBr) (Figure 12).

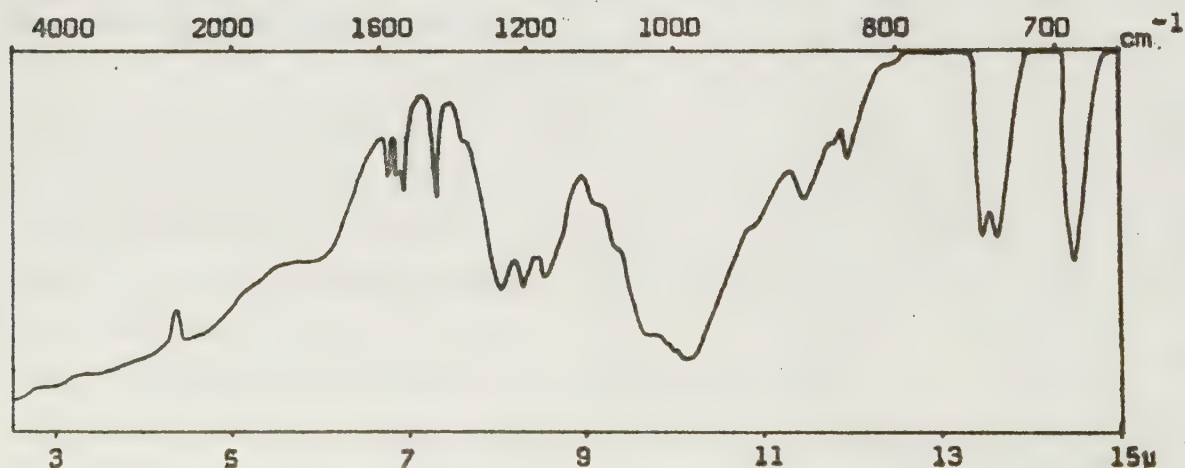


Figure 12 - Spectre infra-rouge de l'acide dibenzylphosphorique

I. 5. 5.- SPECTRE ULTRA-VIOLET

L'enregistrement des spectres U.V. de HDBzP en solution dans l'eau et dans le chloroforme fait apparaître quelques déformations et déplacements des divers maxima d'absorption (figure 13)

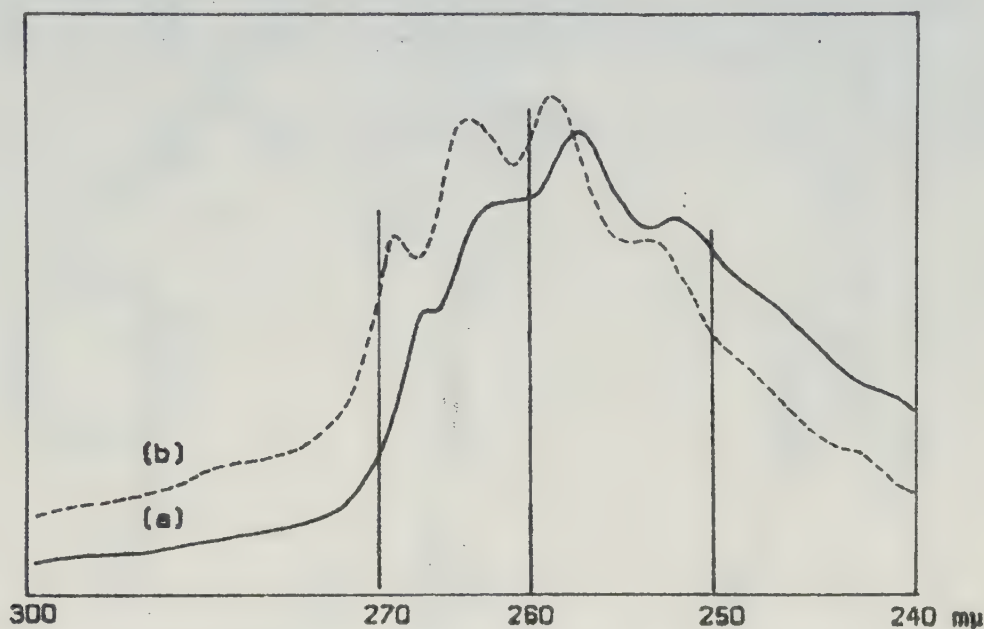


Figure 13 - Spectre ultra-violet de l'acide dibenzylphosphorique

a - dans l'eau (—)

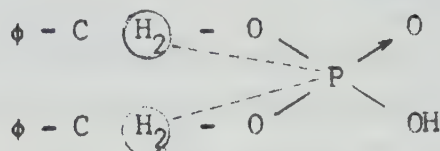
b - dans le chloroforme (- - -)

I. 5. 6.- SPECTRE R M N

L'étude du couplage ^{31}P - ^1H dans l'acide dibenzylphosphorique sur un spectromètre Varian A60 travaillant à la fréquence de résonance de 24,5 MHz pour le phosphore fait apparaître un signal pratiquement confondu avec le signal de référence de l'acide orthophosphorique - un très léger déplacement positif de l'ordre de 0,2 p.p.m.

L'examen du signal en structure fine montre l'existence d'un quintuplet caractéristique de l'interaction des quatre protons des deux groupements méthyléniques voisins de l'atome de phosphore dans la molécule de HDBzP. Les

intensités des cinq pics sont dans le rapport 1 - 4 - 6 - 4 - 1 et l'on a ainsi la confirmation de la forme diester :



Dans la figure 14, nous avons reporté la position du signal de HDBzP par rapport à l'acide phosphorique (a), la forme du signal (b) et la structure fine du signal (c)

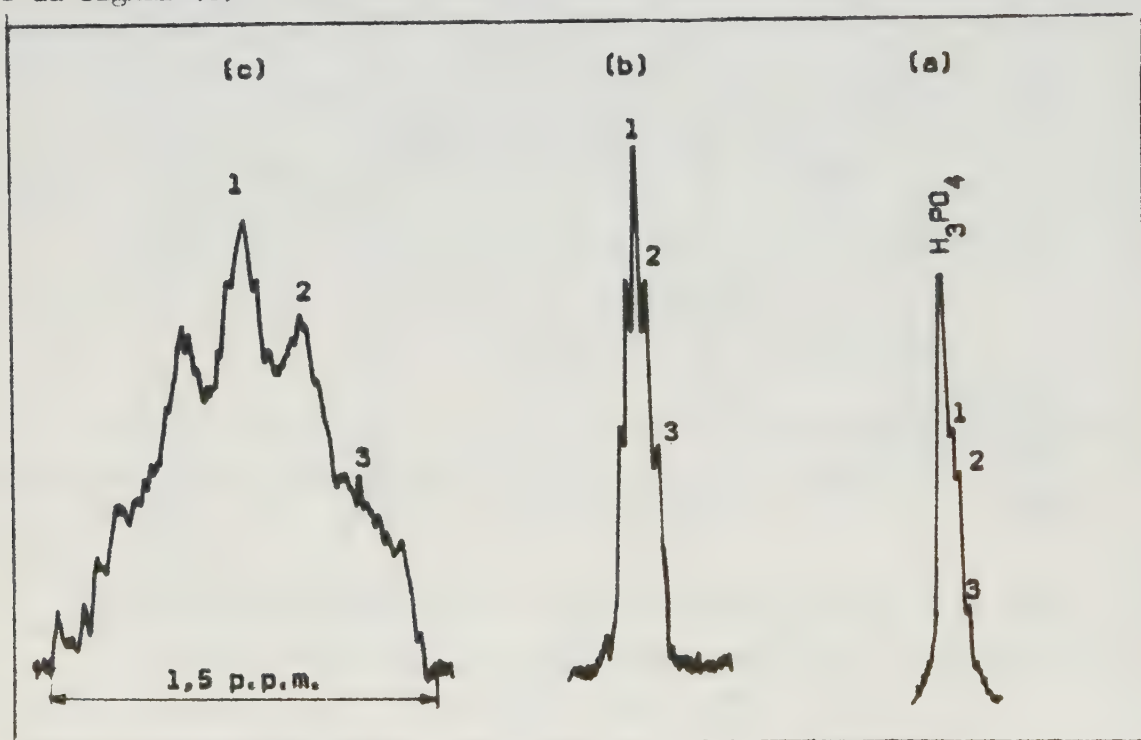


Figure 14 - Spectre R M N de l'acide dibenzylphosphorique

- a - position du signal par rapport à l'acide phosphorique
b - forme du signal - c - structure fine du signal

I. 5. 7.- STRUCTURE AUX RAYONS X

Il nous a semblé intéressant de reproduire la structure cristallographique de l'acide dibenzylphosphorique telle que l'ont déterminée en 1956 DUNITZ et ROLLETT (56.2). Peu de temps auparavant d'ailleurs, WATSON et CRICK avaient déterminé la structure en double hélice de l'acide désoxyribonucléique (54.8).

CHAPITRE II

ETUDE DES PHOSPHATES CONDENSES
OBTENUS PAR TRAITEMENT THERMIQUE DE QUELQUES
SELS METALLIQUES DE L'ACIDE DIBENZYLPHOSPHORIQUE

A l'heure actuelle, des résultats définitifs ont été obtenus sur la décomposition thermique :

- d'orthophosphates diacides alcalins par BOULLE (41.1 - 42.1 - 54.3 - 55.1), THILO (54.4 - 55.6) et PORTHAULT (62.7) ;
- d'orthophosphates diacides de cations di- et tripositifs par BOULLE (42.1 - 54.3 - 55.1), THILO (57.11) et d'YVOIRE (61.4).

Les auteurs antérieurs, ne disposant pas de l'analyse chromatographique, n'avaient pu obtenir de résultats sûrs quant à la nature des phosphates condensés résultant de la décomposition.

Il est bien évident que la préparation d'orthophosphates diacides alcalins et alcalino-terreux est relativement simple, puisqu'elle se réduit à la neutralisation d'un tiers de l'acide phosphorique présent par une base forte alcaline ou alcalino-terreuse. On maintient un très léger excès d'acide orthophosphorique qui est éliminé ensuite par des lavages poussés.

Mais la préparation d'orthophosphates diacides de cations lourds di- ou tripositifs est beaucoup plus délicate (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} et Fe^{3+}).

Il est facile d'obtenir un "orthophosphate" métallique dont le rapport nombre d'atomes de phosphore/charge du cation soit égal à 1. Le plus souvent, ce n'est qu'un mélange de différents orthophosphates et d'acide orthophosphorique libre. Or, il est bien connu (57.11) que la présence d'acide phosphorique modifie le processus de déshydratation thermique d'un phosphate donné.

Il nous a paru intéressant de préparer des sels définis dont le rapport nombre d'atomes de P/charge du cation soit rigoureusement égal à l'unité sans être obligés de laisser subsister un excès de H_3PO_4 . En fait, nous avons obtenu le rapport désiré en employant l'acide dibenzylphosphorique qui est un monoacide.

On sait en outre que les orthophosphates diacides alcalins ou alcalino-terreux conduisent par deshydratation thermique à des polyphosphates linéaires qui peuvent éventuellement - sous l'action d'un traitement thermique approprié -

se transformer en trimétaphosphate. Cependant le phosphate diacide de cuivre (II) fait exception à cette règle et se déshydrate avec formation de l'ion tétramétaphosphate. Or l'ion Cu^{2+} possède une couche électronique d incomplète, ce qui le chasse dans la première série de transition. Il est fort probable que l'existence d'une couche d incomplète confère au cation correspondant une certaine sensibilité au champ de coordinat. Et on peut penser que la subdivision des niveaux électroniques d conduit à une certaine symétrie qui orienterait la réorganisation vers le tétramétaphosphate. Afin de vérifier cette hypothèse de travail, nous nous sommes placé dans des conditions telles que seule la nature du cation modifie la nature des produits de décomposition thermique.

Lors de la préparation du sel de départ, le risque d'obtenir un mélange de phosphates est écarté à cause de la stabilité de l'enchaînement - P - O - C -. Dans le groupement - P - O - CH₂ - C₆H₅, celui-ci est solide en solution aqueuse. Seuls des traitements effectués dans des conditions spéciales (solvants, températures, présence de certains anions) réussissent à débénzyler l'acide dibenzylphosphorique (58.5).

La forte teneur en radicaux organiques dans les molécules de sels préparés entraîne une stabilité thermique relativement faible. La température de décomposition des dibenzylphosphates dépend de la vitesse de chauffage, mais pour un programme de température donné et constant, elle est sensiblement la même pour tous. Cette propriété augmente encore l'avantage de notre méthode, car il est alors possible de comparer la composition des divers résidus obtenus dans un même domaine de température.

Signalons une étude descriptive de sels métalliques de quelques acides dialcoylphosphoriques à faible condensation en carbone (64.8) - son but était fort éloigné du nôtre et elle ne concernait pas l'acide dibenzylphosphorique.

II. 1. - PREPARATION DES DIBENZYLPHOSPHATES METALLIQUES

Pour les sels alcalins et alcalino-terreux solubles dans l'eau, l'attaque de l'oxyde ou du carbonate correspondant par l'acide dibenzylphosphorique permet d'obtenir le dérivé métallique en l'absence de tout cation étranger. Mais cette méthode n'est plus applicable aux dibenzylphosphates des autres cations, car la solubilité de l'acide dibenzylphosphorique dans l'eau est faible (moins de 5 g/l) et l'attaque de l'oxyde très lente.

Nous avons alors procédé par double décomposition entre le dibenzylphosphate de sodium (préparé par neutralisation exacte de l'acide par le carbonate de sodium anhydre) et un sel hydrosoluble du cation envisagé. En général, le sel formé précipite ou cristallise facilement à partir de la solution aqueuse. Après filtration, nous avons lavé à l'eau et séché à l'air. Nous reportons dans le tableau (figure 17) les réactifs ayant servi à l'obtention des sels, l'aspect et la solubilité dans l'eau de ces derniers.

Sels métalliques *	Mode de préparation	Aspect	Solubilité dans l'eau
1 . NaDBzP, 4 H ₂ O	HDBzP + Na ₂ CO ₃	cristaux blancs	très soluble
2 . Ba (DBzP) ₂	HDBzP + BaCO ₃	poudre cristalline blanche	très soluble
3 . Ag DBzP	NaDBzP + AgNO ₃ (à l'abri de la lumière)	poudre cristalline blanche	insoluble
4 . Pb(DBzP) ₂	Na DBzP + Pb(NO ₃) ₂	très fines aiguilles blanches	insoluble
5 . Cu(DBzP) ₂	NaDBzP + CuSO ₄	poudre cristalline bleue	légèrement soluble
6 . Mn(DBzP) ₂	NaDBzP + MnCl ₂	poudre cristalline blanche	légèrement soluble
7 . Ni(DBzP) ₂ , 6 H ₂ O	NaDBzP + NiCl ₂	paillettes brillantes vert pâle (virant au vert franc)	soluble
8 . Co(DBzP) ₂ , 6 H ₂ O	NaDBzP + Co Cl ₂	poudre cristalline rose (virant au bleu foncé)	soluble
9 . Fe(DBzP) ₃	NaDBzP + Fe Cl ₃	poudre amorphe jaunâtre	insoluble
10 . Al(DBzP) ₃	NaDBzP + Al(NO ₃) ₃	poudre amorphe blanche	insoluble
11 . Cr(DBzP) ₃	NaDBzP + CrCl ₃ (réaction à chaud)	poudre amorphe verte	insoluble

* (DBzP)⁻ = anion dibenzylphosphate = $\left[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{O} \right)_2 \text{P} (\text{O}) \text{O} \left[\right]^-$

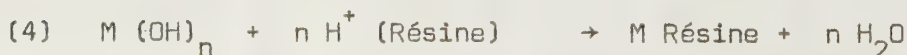
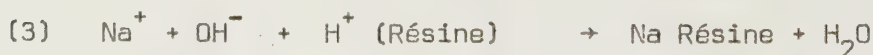
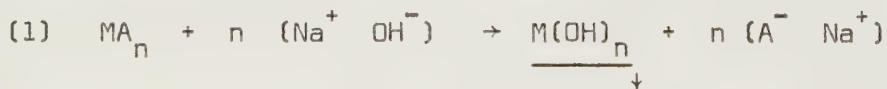
II. 2.- ANALYSE DES DIBENZYLPHOSPHATES METALLIQUES

Dans une étude sur les sels métalliques de l'acide di-n-butylphosphorique, BALDWIN et HIGGINS (61.8) ont signalé la possibilité de décomposer ceux-ci par traitement direct avec une résine de type acide fort selon :



Nous avons adapté cette technique au cas des dibenzylphosphates, à savoir que nous n'avons mis en contact direct, en milieu aqueux, sel et résine que si le sel est soluble. Pour les sels très peu solubles (sels de Mn et Cu), le principe serait encore valable, mais la réaction d'échange est alors fort longue. Aussi avons-nous traité au préalable la suspension aqueuse des sels insolubles ou difficilement solubles par un léger excès de soude. Les sels sont décomposés et on obtient les hydroxydes insolubles correspondants.

Le mélange résultant est alors traité par la résine et on obtient le même résultat global qu'avec les sels solubles, à condition d'utiliser un excès de résine tel que la soude en excès et l'hydroxyde métallique formé ne viennent pas gêner la détermination de HA. Nous réalisons les 3 premières réactions suivantes, la 4ème étant également possible :



Nous avons utilisé la résine analytique "Ionenaustaucher I" de MERCK dans la proportion de 1 g de résine sèche pour 200-300 mg de sel à transformer.

Le dosage de l'acide libéré HA a été effectué sur le filtrat par potentiométrie, la courbe de titration ressemblant à celle d'un acide fort.

D'autre part, dans un certain nombre de cas simples, nous avons pu doser la teneur en métal dans les sels :

- Sels de Ni²⁺ et Cu²⁺ :

dosage direct de Ni²⁺ et Cu²⁺ par une solution d'EDTA en présence de murexide après passage en milieu ammoniacal (pH 10)

- Sel de Ba²⁺ :

dosage de Ba²⁺ par gravimétrie du sulfate de baryum précipité par l'acide sulfurique, lavé à l'eau puis à l'éther - ou par volumétrie au moyen d'une solution de Fe(II) sur la solution de Cr(VI) obtenue après dissolution de BaCrO₄ en milieu chlorhydrique.

- Sel de Pb²⁺ :

Le dibenzylphosphate de plomb est dissous dans l'acide nitrique dilué et chaud et Pb²⁺ dosé par oxydimétrie, au moyen d'une solution de Fe(II), de la solution de PbCrO₄ en milieu chlorhydrique.

- Sel de Cr³⁺ :

Attaque du sel de Cr(III) par fusion alcaline oxydante en présence de Na₂O₂ et titration de Cr(VI) en milieu acide par une solution de Fe(II).

L'analyse chimique qui a été complétée dans chaque cas par une analyse élémentaire pour le carbone et l'hydrogène, et la thermogravimétrie en atmosphère ordinaire (cf. courbes en II.4.1) nous a permis de déterminer la teneur en eau de cristallisation des sels le cas échéant.

Toutes ces mesures nous ont permis d'attribuer aux différents sels préparés les formules que nous avons regroupées dans le tableau (figure 18) avec indication des résultats d'analyse.

Sels métalliques	C %		H %		Métal %	
	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé	Calculé	Trouvé
1 . NaDBzP, 4 H ₂ O	45,16	45,03	5,91	5,96		
2 . Ba (DBzP) ₂	48,57	48,57	4,05	4,09	19,9	19,7
3 . Ag DBzP	43,62	43,41	3,64	3,80		
4 . Pb(DBzP) ₂	44,12	44,08	3,67	3,89	27,1	26,6
5 . Cu(DBzP) ₂	54,36	54,26	4,53	4,60	10,28	10,4
6.. Mn(DBzP) ₂	55,14	55,29	4,60	4,80		
7 . Ni(DBzP) ₂ , 6 H ₂ O	46,59	46,31	5,54	5,65	8,13	8,30
8 . Co(DBzP) ₂ , 6 H ₂ O	46,58	46,15	5,54	5,62		
9 . Fe(DBzP) ₃	56,79	56,60	4,73	4,76		
10 . Al(DBzP) ₃	58,70	58,91	4,89	5,20		
11 . Cr(DBzP) ₃	57,04	56,85	4,75	4,92	5,89	5,97

- Figure 18 -

II. 3.- TECHNIQUES D'IDENTIFICATION DES RESIDUS DE DECOMPOSITION THERMIQUE

II. 3. 1.- CHROMATOGRAPHIE SUR PAPIER

Nous avons identifié les phosphates condensés obtenus par décomposition thermique grâce à la chromatographie sur papier mono- et bidimensionnelle. Nous avons employé le papier Schleicher et Schüll 2 040 a et les solvants d'EBEL (51.2) :

Solvant acide :

Isopropanol	750 ml
Eau	250 ml
Acide trichloracétique	50 g
Ammoniaque concentrée	3 ml

Solvant basique :

Isopropanol	400 ml
Isobutanol	200 ml
Eau	390 ml
Ammoniaque concentrée	10 ml

Nous n'insisterons pas sur la technique elle-même, bien connue. Par contre, la nature des résidus compliquait beaucoup la préparation de l'échantillon soumis à l'analyse. En effet, les phosphates condensés métalliques devaient être transformés en sels de sodium correspondants. Dans le cas des résidus des sels de baryum et d'aluminium, la transformation était relativement simple. Les résidus étaient traités respectivement par une solution de sulfate de sodium et d'ammoniaque. Mais, pour les autres dérivés, le passage aux sels de sodium était bien plus délicat. Les résidus étaient traités par une solution de sulfure de sodium. Pour augmenter le taux de transformation, nous avons opéré au broyeur à boulets d'agate pendant plusieurs heures en présence de glace pour éviter au maximum la dégradation des chaînes ou des cycles par hydrolyse. Il était très souvent impossible de filtrer le sulfure métallique obtenu et seule la centrifugation permettait de le séparer de la solution. En outre, la présence d'un gros excès d'ions Na^+ par rapport à la quantité de phosphates modifiait les R_f et il nous a fallu toujours travaillé en présence de substances témoins.

II. 3. 2.- ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Comme nous ne pouvons pas éliminer totalement le risque d'hydrolyse des polyphosphates au cours de leur transformation en sels de sodium, il nous a semblé très utile de confirmer l'analyse chromatographique par l'examen aux rayons X des résidus avant transformation.

Les diagrammes sont obtenus en rayonnement monochromatique (rayonnement $\text{Cr K}\alpha$, $\lambda = 2,291 \text{ \AA}$) obtenu par un cristal courbe, et une chambre à haute résolution (4 mm/degré) travaillant sous vide. Les clichés photographiques sont ensuite lus au microphotomètre SIEMENS.

II. 4.- DECOMPOSITIONS THERMIQUES

II. 4. 1.- EN ATMOSPHERE LIBRE : (figures 19 et 20)

Nous avons utilisé la thermobalance Chevenard, avec une vitesse de chauffage identique pour tous les sels métalliques étudiés soit $150^\circ/\text{h}$ jusqu'à la température de 750° C environ. Il faut signaler que si la décomposition des différents benzylphosphates commence entre $200\text{--}250^\circ \text{ C}$, il faut atteindre une température de $600\text{--}700^\circ$ pour obtenir un poids constant.

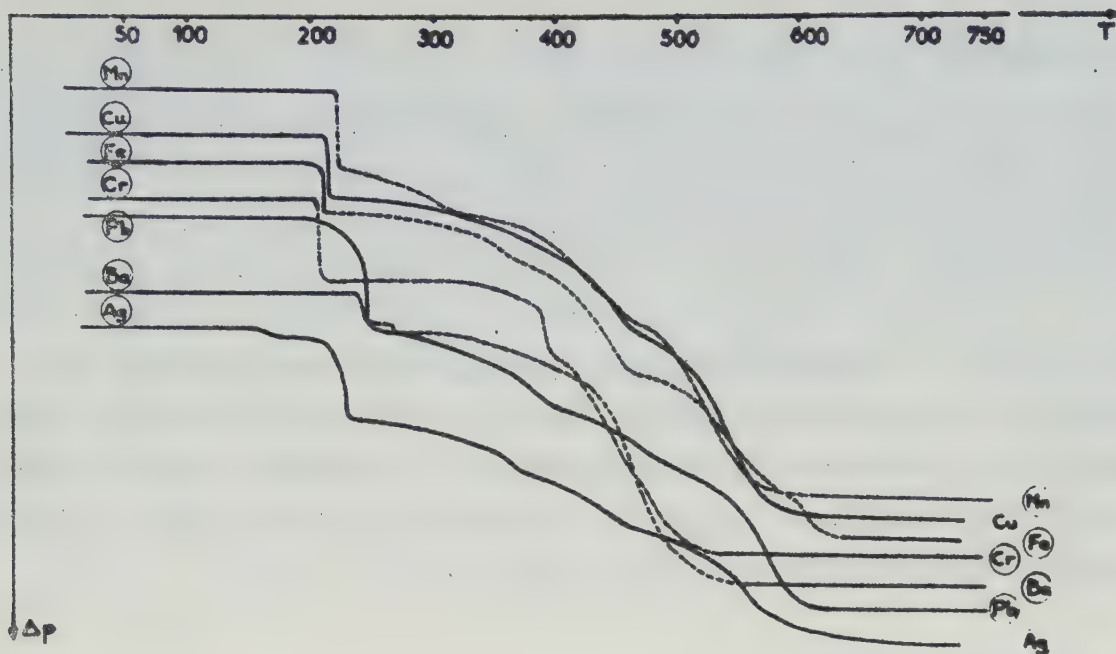


Figure 19 - Courbe de thermogravimétrie sous air des dibenzylphosphates de Mn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ag^{+} .

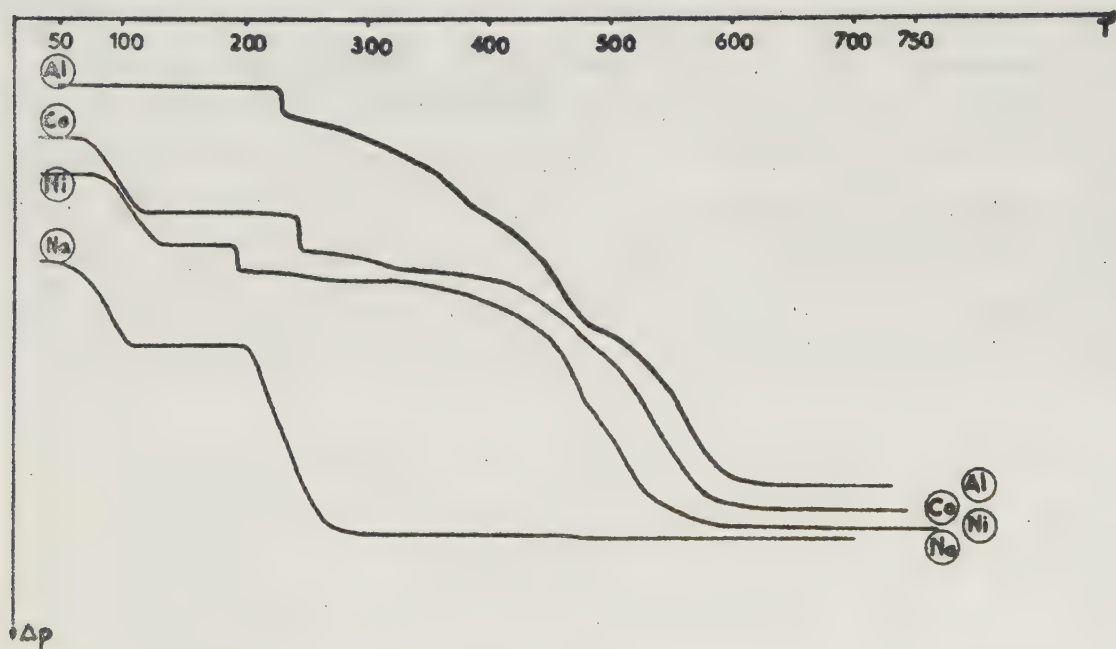


Figure 20 - Courbes de thermogravimétrie sous air des dibenzylphosphates de Al^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Na^{+} .

II. 4. 2.- SOUS VIDE

Nous avons travaillé dans la thermobalance Ugine-Eyraud sous un vide dynamique de 10^{-3} mm de mercure, avec une vitesse de chauffage de $180^{\circ}/h$ jusqu'à $800^{\circ}C$. Le thermocouple de mesure est situé juste au-dessous de la nacelle. En fin d'opération, les résidus sont colorés en noir par un dépôt de carbone amorphe provenant de la pyrolyse des radicaux organiques. Pour plusieurs produits il était nécessaire de placer un tampon de laine de quartz au sommet de la nacelle pour éviter la projection de produit solide au cours de la décomposition brutale des dibenzylphosphates. Les courbes de thermogravimétrie ne subissent pas de déformation par rapport aux précédents (figures 19 et 20), si ce n'est un départ d'eau dès la température ordinaire pour les sels hydratés.

II. 4. 3.- ATMOSPHERE D'AZOTE

Pour mettre en évidence l'influence sur la nature des produits de décomposition de la pression et de la nature de l'atmosphère, nous avons étudié la réaction en atmosphère d'azote. Nous n'avons utilisé aucune thermobalance, car à de nombreuses reprises, nous avons constaté que les tubes laboratoire deviennent poreux au-dessus de $500^{\circ} C$. Pour compenser la diffusion de l'oxygène de l'air, il faut alors utiliser de très grands débits d'azote. Le résultat n'est pas certain et les courbes enregistrées sont inutilisables, car le débit d'azote provoque des oscillations très importantes du fléau. Ce sont les raisons pour lesquelles nous avons travaillé dans des fours horizontaux HERAEUS, dont la résistance était commandée par un régulateur à programme, ce qui nous permettait d'obtenir les mêmes vitesses de chauffage que celles utilisées pour les thermobalances.

Il est toujours nécessaire de vérifier l'étanchéité des tubes réfractaires utilisés. Lorsque nous avons travaillé avec les tubes réfractaires d'origine, avec de l'azote pur, purifié encore par passage sur fil de cuivre à $500^{\circ} C$, les résidus n'étaient pas noirs, mais gris. En outre nous n'avons pas noté la présence de goudrons auxquels nous nous attendions. Nous pouvions donc penser que le réfractaire laisser passer l'oxygène de l'air. La preuve nous en a été fournie

par l'étude du sel ferrique. En effet, si l'atmosphère est rigoureusement inerte, l'action réductrice des produits de pyrolyse de la partie organique doit conduire à des dérivés de l'ion Fe^{2+} . Or, avec les réfractaires d'origine, le résidu donnait un cliché de rayons X en tous points identique à celui obtenu dans l'air. En outre, après mise en solution du résidu par attaque chlorhydrique en atmosphère inerte, les caractères analytiques étaient ceux de l'ion Fe^{3+} .

Nous avons alors utilisé les tubes Pythagoras ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$). Dans ce cas-là, nous avons observé la présence de goudrons. Le résidu de la décomposition du sel ferrique possédait un cliché de diffraction de rayons X bien spécial et les essais analytiques ont montré que la totalité du fer se trouvait sous la forme d'ion Fe^{2+} . Nous étions donc certains, avec de tels tubes réfractaires, d'avoir éliminé toute diffusion de l'oxygène de l'air.

II. 5.- R E S U L T A T S

II. 5. 1.- ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

II. 5. 1. 1.- ATMOSPHERE LIBRE

La thermogravimétrie nous a permis de déterminer le nombre de molécules d'eau de cristallisation des différents sels. Ces résultats sont indiqués dans la figure 17. Les courbes enregistrées sont reproduites dans les figures 19 et 20. Nous pouvons constater que la décomposition commence entre 180-250° C. En général, il n'existe aucun palier intermédiaire sauf, bien entendu, lorsque le sel de départ est hydraté.

Le début de la décomposition des sels de Cu^{2+} et Pb^{2+} coïncide avec la fusion des produits. Nous remarquerons que la perte de poids est terminée vers 700° C et qu'elle correspond à la formation de polyphosphates du type $\frac{1}{n} (\text{PO}_3^-)_n$.

Nous signalerons aussi que les résidus des sels de nickel et de chrome ne se transforment que difficilement en sels de sodium correspondants et que

l'analyse chromatographique en est très délicate.

Les résultats sont condensés dans le tableau (figure 21)

Cations	Phosphates										
	anions linéaires								anions cycliques		
	n = 1	2	3	4	5	6	7	lourds	n = 3	4	> 4
Co	+	+	+	+	+	+	+			+	
Mn	+	+	+	+	+	+				+	
Ni	+	+	+							+	
Cu	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Fe III ..	+	+	+	+	+	+		+		+	
Al ₉₅₀ ...	+	+	+	+	+					+	
Pb	+		+	+		+	+	+			
Ba	+	+	+	+	+	+	+	+			
Cr	+	+	+					+			
Ag	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	3 taches

- Figure 21 -

Dans le cas des sels de Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} le résidu contient du tétramétaphosphate accompagné d'oligophosphates (n variant de 1 à 7), de trimétaphosphate et de polyphosphates lourds pour Cu^{2+} et de polyphosphates lourds pour Fe^{3+} . Les sels de Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} conduisent à un mélange d'oligophosphates et de phosphates lourds, sans aucun phosphate cyclique.

Les résidus du sel d'argent contiennent des polyphosphates linéaires, y compris des polyphosphates lourds, mais aussi des métaphosphates cycliques : triméta- et tétramétaphosphates. Nous avons même observé sur la diagonale des cycliques trois autres taches que nous n'avons pas identifiées. Un exemple des chromatogrammes bidimensionnels obtenus est donné (figures 22 et 23).

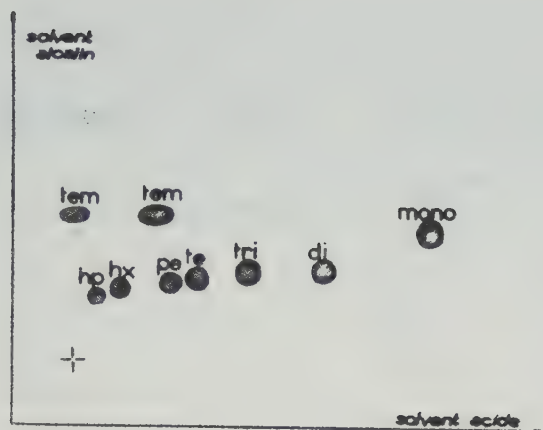


Figure 22 - Chromatographie bidimensionnelle du résidu du sel de Co^{2+}

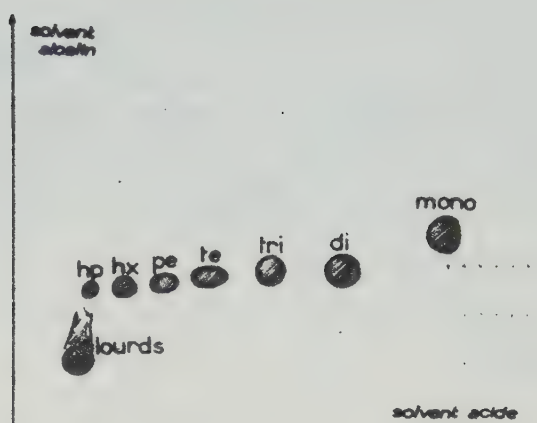


Figure 23 - Chromatographie bidimensionnelle du résidu du sel de Ba^{2+}

Nous pouvons déjà remarquer que tous les dibenzylphosphates de cations de métaux de transition donnent du tétramétaphosphate, alors que les sels des autres cations conduisent à des polyphosphates linéaires.

II. 5. 1. 2.- RESIDUS SOUS ATMOSPHERE D'AZOTE

Le changement d'atmosphère ne modifie pratiquement pas la nature des produits de décomposition si ce n'est dans le cas des sels cuivrique et ferrique.

En atmosphère d'azote, la quantité de tétramétaphosphate de cuivre est bien plus importante que lorsque la décomposition est effectuée à l'air.

Le résidu du sel ferrique est constitué par des polyphosphates ferreux, mais l'analyse chromatographique ne révèle aucune trace de tétramétaphosphate. Ce résultat est assez surprenant car, comme nous le verrons plus loin, la décomposition sous vide conduit à du tétramétaphosphate ferreux.

La figure 24 résume les différences les plus notables que nous avons constatées.

Dans ces conditions encore, seuls les sels des cations de transition permettent d'obtenir du tétramétaphosphate.

Cation	Phosphates à									
	anion linéaire							anion cyclique		
	n = 1	2	3	4	5	6	lourds	3	4	>4
Cu	+	+							+	
Ni	+	+	+	+	+				+	
Fe(III) ..	+	+	+				+			

- Figure 24 -

II. 5. 1. 3.- RESIDUS SOUS VIDE

La diminution de pression ne bouleverse pas la nature des produits de décomposition. Nous n'avons observé que deux modifications :

- Augmentation de la quantité de tétramétaphosphate pour tous les sels de cations de transition. Ce résultat est identique à celui que nous avons signalé lorsque nous avons remplacé l'atmosphère libre par une atmosphère d'azote.

- Le dibenzylphosphate ferrique donne un résidu contenant des quantités importantes de tétramétaphosphate *ferreux*. Résultat confirmé par l'identification de l'ion ferreux, à l'exclusion de Fe^{3+} , et par l'analyse radiocristallographique (cf. paragraphe suivant). Par contre, si nous chauffons à $950^{\circ}C$, le tétramétaphosphate ferreux disparaît et il ne reste que des polyphosphates lourds.

Les résultats des analyses chromatographiques sont rassemblés dans la figure 25. Nous remarquons à nouveau que seuls les sels des cations de transition se décomposent en donnant du tétramétaphosphate. Le sel de sodium conduit, à $600^{\circ}C$, à du triméta, mais ce résultat est bien connu pour les mélanges dont le rapport Na/P est égal à 1.

Cation	Phosphates à										
	anion linéaire								anion cyclique		
	n = 1	2	3	4	5	6	7	lourds	3	4	4
Co.....	+	+	+	+	+					+	
Mn	+	+	+	+						+	
Ni	+	+		+						+	
Cu	+	+		+	+					+	
Fe	+	+	+							+	
Fe(1000)	+	+	+								
Pb	+	+	+	+				+			
Na (600)	+	+	+						+		

- Figure 25 -

2. 5. 2.- ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Cette technique ne permet pas de mettre en évidence des polyphosphates amorphes qui peuvent se former. En outre, le manque de données sur les différents polyphosphates limite les renseignements que nous pouvons tirer de cette méthode, mais son utilisation était nécessaire pour deux raisons.

- Le traitement par une solution de Na_2S pour passer aux sels de sodium peut entraîner une hydrolyse. La radiocristallographie peut permettre l'identification, directement sur le résidu, d'espèces qui disparaîtraient au cours de la transformation en sels de sodium.

- THILO a préparé des tétramétaphosphates d'ions di- et tripositifs, et a obtenu leurs diagrammes de rayons X. Il a pu ainsi mettre en évidence une isomorphie des tétramétaphosphates d'ions dipositifs de transition à l'exception de celui du cuivre. Le professeur THILO a bien voulu nous faire parvenir les distances interréticulaires des tétramétaphosphates qu'il a préparés.

Grâce à ces renseignements*, il nous a été possible d'identifier les tétramétaphosphates dans certains résidus de décomposition. Nous avons pu ainsi montrer que les produits de décomposition des dibenzylphosphates de Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , contiennent tous le tétramétaphosphate correspondant. D'après l'intensité relative des raies, nous pouvons même dire que le tétramétaphosphate est l'espèce prépondérante, sous réserve que les autres polyphosphates ne soient pas à l'état amorphe à la température de fin de décomposition. Ce résultat est valable quelles que soient les conditions de décomposition : atmosphère libre, azote, sous vide.

Nous donnerons un peu plus de détails pour le sel de fer (III) :

- Sous air, à $750^{\circ} C$: le diagramme présente les raies peu intenses du tétramétaphosphate ferrique et celles de polyphosphates ferriques. Ce résultat est en accord avec celui de la chromatographie sur papier ;

- En atmosphère d'azote à la même température, il ne nous a pas été possible d'identifier les raies obtenues ;

- Sous vide à $800^{\circ} C$, le diagramme présente des raies larges (produit mal cristallisé) dont la disposition, à l'exception des distances interréticulaires, est analogue à celle des tétramétaphosphates de Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . Or THILO a montré que le tétramétaphosphate de Fe (II) est isomorphe de ceux que nous venons de citer. Nous pouvons donc conclure d'une façon certaine à la présence de tétramétaphosphate de Fe (II)

Et lorsque le résidu est obtenu à $950^{\circ} C$, les raies du tétramétaphosphate disparaissent.

Cas du sel d'aluminium :

Nous nous sommes appuyés sur les études approfondies des phosphates d'aluminium par THILO d'une part et F. d'YVOIRE d'autre part (57.11 - 60.7 - 61.3 - 61.4 62.1).

* Nous remercions vivement M. le Professeur THILO qui a bien voulu nous communiquer les distances interréticulaires des tétramétaphosphates préparés dans son laboratoire.

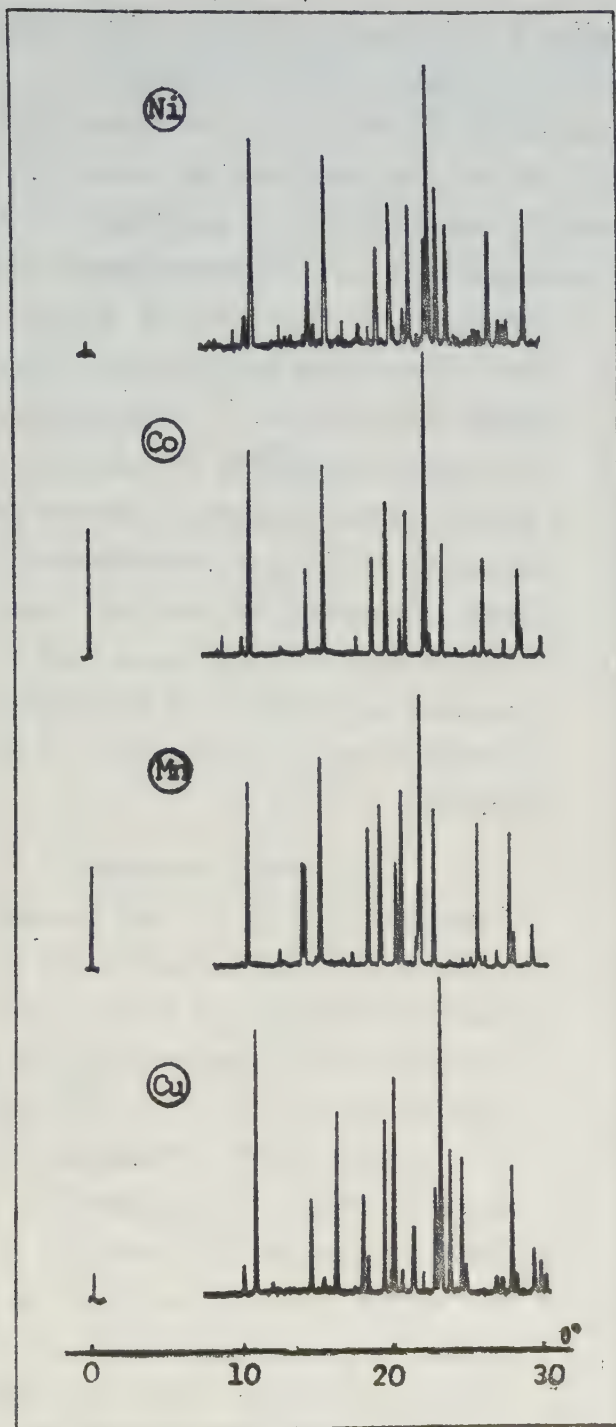


Figure 26 - Spectres RX des résidus des sels de Cu, Mn, Co et Ni (λ Cr)

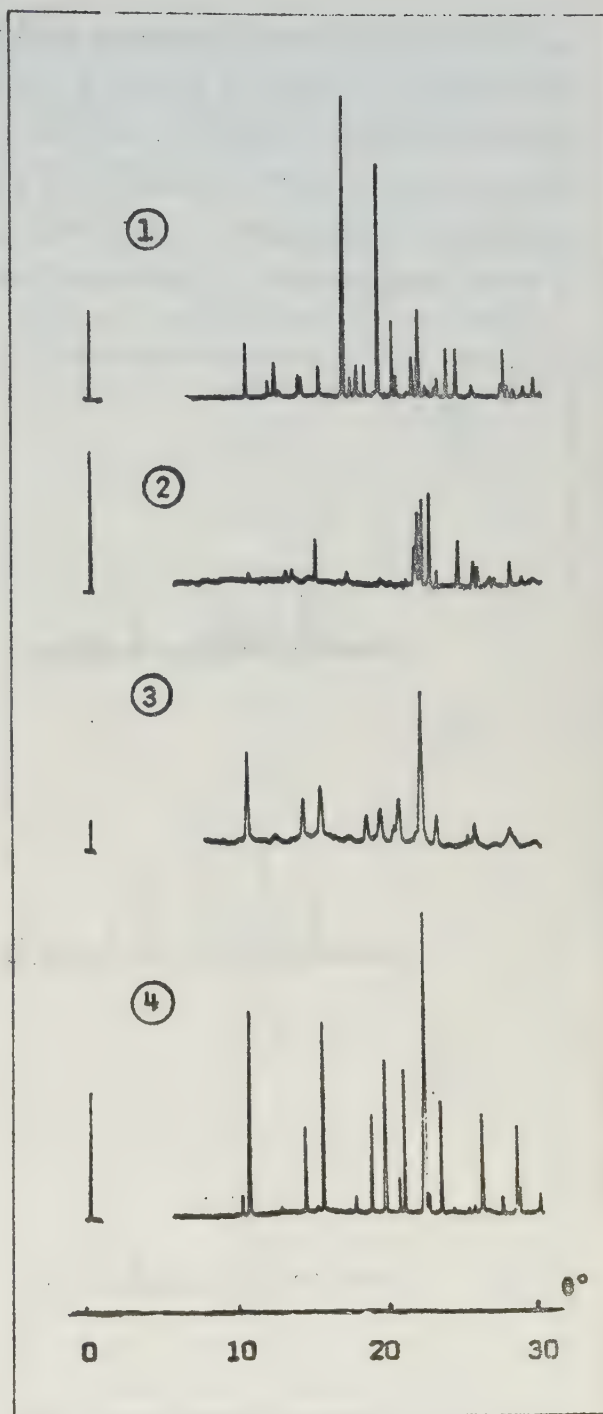


Figure 27 - Spectres RX des résidus du sel de Fe (III) : ① sous air
② sous azote ③ sous vide
(④ résidu du sel de Co)

Le résidu du dibenzylphosphate d'aluminium à 750° C est un solide mal cristallisé dont le cliché de rayons X coïncide parfaitement avec $\text{Al}(\text{PO}_3)_3(\text{B})$ de d'YVOIRE (62.1). A 950° C, nous obtenons encore $\text{Al}(\text{PO}_3)_3(\text{B})$ bien cristallisé. Un chauffage à 950° C pendant 2 h transforme ce polyphosphate en tétramétaphosphate d'aluminium, alors que, si nous le maintenons plus longtemps (14 h) à cette température, le produit final est constitué par l'orthophosphate d'aluminium AlPO_4 par perte de P_4O_{10} .

Nous avons donc retrouvé des phénomènes bien connus. La décomposition du dibenzylphosphate d'aluminium aurait éventuellement pu donner des mélanges différents immédiatement après décomposition mais aux températures plus élevées, nous nous trouvons en présence de l'évolution thermique des polyphosphates d'aluminium.

Nous avons reproduit (figures 26, 27 et 28) les enregistrements au microphotomètre des clichés de diffraction X obtenus pour les résidus de décomposition des dibenzylphosphates de Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , ceux montrant l'évolution thermique du résidu de décomposition du dibenzylphosphate d'aluminium, et ceux relatifs au cas particulier des résidus du dibenzylphosphate de $\text{Fe}(\text{III})$. L'isomorphie des tétramétaphosphates de Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} et Fe^{2+} apparaît nettement et nous reportons ci-après les tableaux des distances interréticulaires mesurées pour chaque cas

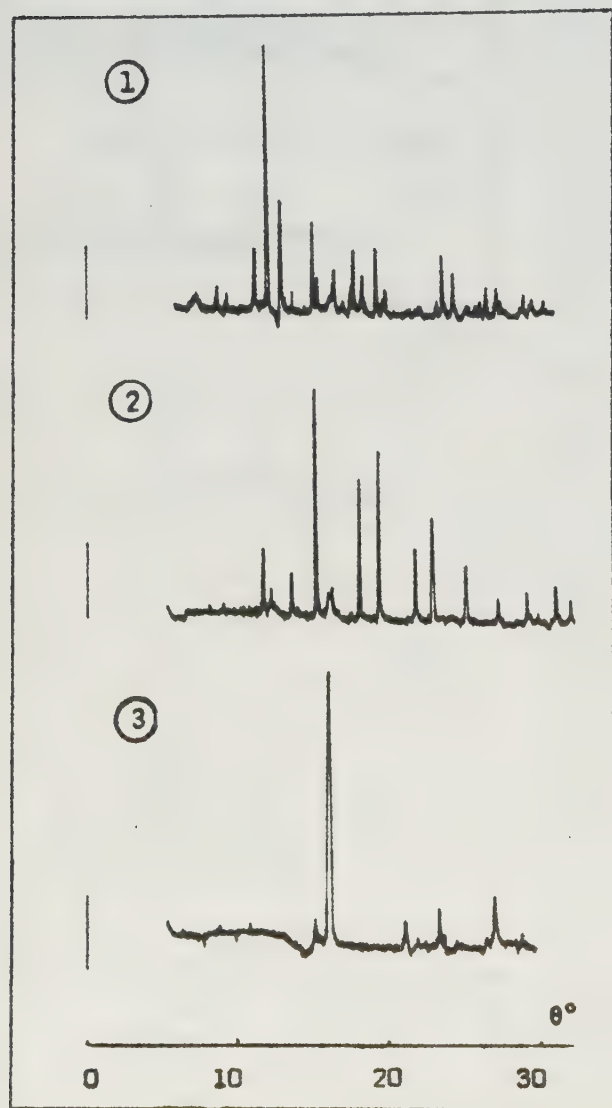


Figure 28 - Spectres RX des résidus du sel de Al
 ① - $\text{Al}(\text{PO}_3)_3(\text{B})$
 ② - $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ ③ - AlPO_4

intéressant en signalant les correspondances avec les données de THILO.

Distances interréticulaires du résidu du dibenzylphosphate
de cobalt à 750° C, en atmosphère ordinaire

Raie n°	Distance en Å	Intensité	Raie n°	Distance en Å	Intensité
1	6,534	6	21	2,676	2
2	6,194 +	68	22	2,642	3
3	5,199	3	23	2,590 +	33
4	5,097	-	24	2,558	2
5	4,610 +	28	25	2,542	2
6	4,375	2	26	2,472	5
7	4,278 +	62	27	2,398 +	29
8	3,828	-	28	2,379	9
9	3,753	5	29	2,293	2
10	3,558 +	32	30	2,216	7
11	3,398 +	51	31	2,196 +	12
12	3,249	11	32	2,174	2
13	3,194 +	48	33	2,157	3
14	3,080	1	34	2,150	2
15	3,022	18	35	2,125	3
16	3,010 +	100	36	2,098 +	36
17	2,971	7	37	2,074	3
18	2,878 +	37	38	2,028	-
19	2,836	1			
20	2,776	2			

+ distances interréticulaires du tétramétaphosphate de cobalt $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
d'après THILO.

Distances interréticulaires du résidu du dibenzylphosphate
de nickel à 850° C, en atmosphère ordinaire

Raie n°	Distance en Å	Intensité	Raie n°	Distance en Å	Intensité
1	6,50	11	27	2,856 +	43
2	6,166 +	75	28	2,798	
3	5,167		29	2,766	
4	4,998		30	2,663	6
5	4,619		31	2,627	5
6	4,584 +	29	32	2,598	
7	4,467	8	33	2,571 +	40
8	4,363	4	34	2,512	9
9	4,254 +	68	35	2,487	7
10	4,108		36	2,463	9
11	3,788		37	2,445	
12	3,753	8	38	2,390	
13	3,651		39	2,374 +	48
14	3,598		40	2,353	
15	3,522 +	35	41	2,333	
16	3,376		42	2,316	
17	3,365 +	51	43	2,294	4
18	3,320	7	44	2,276 +	11
19	3,229	13	45	2,243	
20	3,188 +	50	46	2,205	
21	3,171		47	2,174 +	19
22	3,066	6	48	2,148	6
23	3,032	38	49	2,122	6
24	3,015		50	2,093 +	34
25	2,999 +	100	51	2,069	6
26	2,932	56	52	2,050	8

+ distances interréticulaires du tétramétaphosphate de nickel $\text{Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
d'après THILO.

Distances interréticulaires du résidu du dibenzylphosphate
de manganèse à 750° C, en atmosphère ordinaire

raie n°	Distance en Å	Intensité	raie n°	Distance en Å	Intensité
1	6,652	2	23	2,690	4
2	6,360 +	67	24	2,642 +	52
3	5,302 +	6	25	2,627	3
4	5,207	2	26	2,593	3
5	4,748	38	27	2,527	6
6	4,683 +	37	28	2,472	
7	4,464	4	29	2,455 +	47
8	4,378 +	76	30	2,432	12
9	3,843	5	31	2,385	
10	3,646 +	51	32	2,366	2
11	3,490	60	33	2,337 +	13
12	3,320	37	34	2,311	
13	3,260 +	64	35	2,274	
14	3,160	2	36	2,262	
15	3,115	10	37	2,243 +	21
16	3,096	30	38	2,223	3
17	3,079 +	100	39	2,207	4
18	2,959 +	57	40	2,196	
19	2,832	1	41	2,183	4
20	2,793	-	42	2,175	4
21	2,737	2	43	2,152 +	47
22	2,716	-	44	2,124	6

+ distances interréticulaires du tétramétaphosphate de manganèse $Mn_2P_4O_{12}$
d'après THILO.

Distances interréticulaires du résidu du dibenzylphosphate
de cuivre à 780° C, en atmosphère ordinaire

raie n°	Distance en Å	Intensité	raie n°	Distance en Å	Intensité
1	6,612	5	21	2,922 +	100
2	6,126	84	22	2,852 +	45
3	5,579	4	23	2,793	2
4	5,120	2	24	2,764	42
5	5,020	2	25	2,735	10
6	4,606 +	29	26	2,624	
7	4,349	4	27	2,589	
8	4,228	2	28	2,543	5
9	4,133 +	58	29	2,503	4
10	3,841	2	30	2,453 +	39
11	3,742 +	32	31	2,428	6
12	3,669	10	32	2,341 +	14
13	3,470 +	55	33	2,307	10
14	3,394	5	34	2,282	6
15	3,363 +	68	35	2,206	1
16	3,275	7	36	2,192 +	7
17	3,164	21	37	2,176	3
18	3,040	1	38	2,164	
19	2,969	32	39	2,131	3
20	2,944	16	40	2,104	1

+ distances interréticulaires du tétramétaphosphate de cuivre $\text{Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
d'après THILO.

Distances interréticulaires des résidus des dibenzylphosphates de :

Fe (III) à 800° C sous vide

Aluminium sous atmosphère ordinaire à
950° C pendant 2 heures

Raie n°	Distance en Å	Intensité
1	6,235	57
2	5,279	
3	4,622	27
4	4,267 +	36
5	3,784 +	
6	3,583	17
7	3,411 +	24
8	3,267	14
9	3,219 +	29
10	3,019 +	100
11	2,886 +	20
12	2,663	
13	2,614 +	16
14	2,491	
15	2,412 +	14
16	2,379	
17	2,284	
18	2,215 +	
19	2,106 +	15
20	1,747 +	
21	1,709	

Raie n°	Distance en Å	Intensité
1	5,65 +	18
2	4,87 +	10
3	4,36 +	100
4	4,14 +	6
5	4,08	6
6	3,67 +	44
7	3,43 +	56
8	3,07 +	19
9	2,93 +	33
10	2,80 +	-
11	2,69 +	16
12	2,50 +	5
13	2,35 +	10
14	2,22 +	8
15	2,17 +	4
16	2,06 +	-
17	1,98 +	-
18	1,94 +	-
19	1,90	-
20	1,86 +	-

+ distances interréticulaires du tétramétaphosphate ferreux $\text{Fe}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$
d'après THILO.

+ distances interréticulaires du tétramétaphosphate d'aluminium
 $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$ d'après THILO.

II. 6. - C O N C L U S I O N S

Il ressort très nettement de cette étude que les cations de transition orientent la décomposition vers les tétramétaphosphates. En effet, les sels de Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ag^{+} conduisent tous à l'anion tétramétaphosphate, alors que ceux de Na^{+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} que nous avons pris pour référence donnent un mélange de polyphosphates linéaires dans les mêmes conditions. Un seul exemple semble en contradiction avec cette conclusion : le dibenzylphosphate de chrome. Mais il est possible de l'expliquer par la grande difficulté, signalée par THILO, de transformer le tétramétaphosphate de chrome en sel de sodium correspondant.

Nous pensons qu'une grande partie des polyphosphates linéaires qui accompagnent le tétramétaphosphate s'est formée par hydrolyse au cours de la transformation en sels de sodium et que les résidus de décomposition sont sans doute plus riches en tétramétaphosphate que ne l'indique l'analyse chromatographique.

L'influence du cation de transition sur le processus de décomposition est probablement due à sa sensibilité au champ du coordinat et il serait utile d'étendre une telle étude à tous les cations de transitions et d'obtenir des renseignements sur les symétries comparées des dibenzylphosphates des cations de transition et des tétramétaphosphates.

SECONDE PARTIE

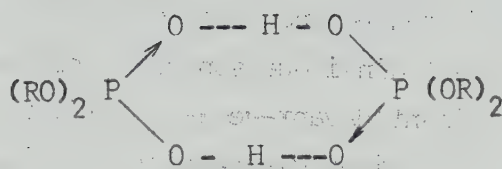
CHAPITRE III

ETUDE DU PARTAGE DE L'ACIDE DIBENZYLPHOSPHORIQUE
DANS DES SYSTEMES BINAIRES DE LIQUIDES NON MISCIBLES

A la suite des études entreprises sur l'acide dibenzylphosphorique relatives à la préparation de ce réactif et à son utilisation comme moyen d'accès à la chimie des phosphates condensés, nous nous sommes orienté vers l'étude des propriétés proprement spécifiques de la classe des dialcoylphosphates. Celles-ci permettent en effet de déboucher sur des problèmes de chimie analytique, à savoir la détermination des constantes reliant la répartition des espèces sous lesquelles peut se trouver l'acide dibenzylphosphorique en solution aqueuse ou organique.

Nous avons vu que la structure de l'acide dibenzylphosphorique déterminée par diffraction des rayons X (§ 1 figure 15) a nettement mis en évidence une association des molécules en dimères dans le cristal. DUNITZ et ROLLETT (56.2) ont conclu que l'atome d'hydrogène mobile du groupement $-P-OH$ est très fortement lié à l'atome d'oxygène covalent d'un groupement $-P=O$ d'une molécule voisine, la distance entre les deux atomes d'oxygène ainsi reliés étant très courte : $2,494 \text{ \AA}$.

Dès 1957, PEPPARD et Coll. (57.6), spécialisés dans l'extraction des cations métalliques par les organophosphates acides, émettent (sur la base du rapport métal/anion organophosphoré déterminé dans l'entité extraite) l'hypothèse qu'il est très probable que cet anion soit lui-même de structure dimère. Peu de temps après, les mêmes auteurs (57.8) déterminent par voie cryométrique dans le benzène que les dialcoylphosphates $(RO)_2P(O)OH$ sont en solution sous forme de dimères ($R = n\text{-butyl}, 2\text{-éthylhexyl}, n\text{-octyl}$), tandis que les monoalcoylphosphates sont davantage associés (polymères) et les trialcoylphosphates monomères. En 1958, ils publient une étude très approfondie sur la liaison hydrogène dans les acides organophosphoriques (58.6). Comme dans le cas des acides carboxyliques, il s'agit d'une liaison intermoléculaire, mais d'une force supérieure, car en aucun cas l'action d'un diluant n'entraîne l'apparition du monomère, alors qu'à forte dilution dans le tétrachlorure de carbone, un acide carboxylique apparaît sous forme monomère. La représentation d'un acide phosphorique monobasique dimère $[(RO)_2P(O)OH]_2$ fait apparaître un cycle à huit chaînons impliquant la liaison hydrogène :



Les auteurs font également ressortir la forte interaction entre ces acides et un solvant capable lui-même d'apporter une liaison hydrogène, comme l'éthylène-glycol. Enfin les études par spectrographie infra-rouge dans le tétrachlorure de carbone ne font jamais apparaître les vibrations fondamentales ou harmoniques du groupement -OH non associé. Nous avons pu observer également une bande très mal définie vers 2500 cm^{-1} alors que la vibration du groupement - OH libre se situe vers 3500 cm^{-1} , ce qui laisse entendre une forte association des molécules par les groupements hydroxyle libres, comme il a déjà été montré (51.1 - 54.9).

Les déterminations cryométriques étant identiques dans le benzène et le naphthalène, il apparaît que même à température élevée la liaison hydrogène est encore stable, alors que dans l'acide acétique, par suite d'une interaction solvant-soluté et de la formation probable de nouvelles liaisons hydrogène, il y a dépolymérisation et apparition du monomère. Mais il semblerait que dans l'eau le phénomène soit inverse et que l'on se trouve en présence d'espèces polymères d'un poids moléculaire plus élevé.

Au même moment, DYRSSEN (57.1) publie la première étude sur la "dissociation, la distribution et la dimérisation du di-n-butylphosphate". Il est bon d'ailleurs de rappeler que le développement extraordinaire de l'étude des dialcylphosphates dont l'aptitude à l'extraction des espèces métalliques était connue depuis 1953 (53.2) a tenu à ce que, dans le traitement des combustibles nucléaires par le tributylphosphate, on observait des phénomènes anormaux dus à la présence de dibutylphosphate, produit de dégradation du triester recyclé. Les résultats de ce premier article, limité à deux solvants : chloroforme et hexone (méthylisobutylcétone), ont été suivis de nombreux autres - sur le même ester avec HARDY et SCARGILL (59.6), DREZE (59.3), DYRSSEN et LIEM DJIET HAY (60.1), GREENFIELD et HARDY (61.9), sur des esters variés avec KRASOVEC et JAN (63.1), sur le diéthylphosphate avec DYRSSEN et Coll. (64.1), sur le dibenzyl-

phosphate par nous-même (65.5).

En résumé, il faut donc attendre une relation assez étroite entre la dimérisation et la polarité du solvant ainsi que son aptitude à la liaison hydrogène - les solvants non polaires favorisant davantage la dimérisation. S'il s'agit là du principal mode d'association des acides dialcylphosphoriques, il faut noter qu'il existe une forte présomption pour que l'association soit plus étendue en milieu **non** polaire à concentration assez élevée. Quelques auteurs expliquent en effet les déviations observées dans leurs mesures par une trimérisation au moins partielle comme BAES (57.10 - 60.14) avec le di-2-éthylhexylphosphate dans l'octane ou par une polymérisation **en** chaîne plus ou moins longue comme DYRSSEN (60.1) avec le dibutylphosphate dans l'hexane.

III. 1.- PARTITION D'UN DIALCOYLPHOSPHATE ENTRE DEUX PHASES
NON MISCIBLES
EQUATIONS THEORIQUES

Rappelons les fondements théoriques grâce auxquels l'étude expérimentale de la distribution, de la dimérisation et de la dissociation d'un dialcylphosphate peut être menée à bien.

III.1.1.- SYMBOLES ET DEFINITIONS

$()$ ou $()_{aq}$ = concentration dans la phase aqueuse

$()_{org}$ = concentration dans la phase organique

C_A = concentration totale en dialcylphosphate dans les deux phases

C_{org}, C_{aq} = concentration totale en dialcylphosphate dans chaque phase à l'équilibre

V_{org}, V_{aq} = volume de chaque phase

HA = expression du dialcylphosphate monomère

H_2A_2 = expression du dialcylphosphate dimère

K_a = constante de dissociation de l'acide

K_d = constante de distribution de l'acide

K_2 = constante de dimérisation de l'acide

avec
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, \quad K_d = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq}}, \quad K_2 = \frac{[H_2A_2]_{org}}{[HA]_{aq}^2}$$

Notons qu'il est préférable d'employer les termes porteur ou diluant à la place de solvant à propos du constituant de la phase organique autre que le composé phosphoré, car dans certains cas, l'organophosphate joue lui-même le rôle de solvant, tel le tributylphosphate.

III.1.2.- PREMIER CAS : LA CONCENTRATION TOTALE EN REACTIF C_A VARIE, L'ACIDITE DE LA PHASE AQUEUSE ETANT MAINTENUE CONSTANTE

A l'équilibre entre les phases aqueuse et organique, nous admettrons que dans la phase organique le dimère H_2A_2 et le monomère HA sont les espèces présentes tandis que dans la phase aqueuse, ce sont le monomère HA et l'anion A^- . Nous avons les relations suivantes :

$$C_{aq} = [HA] + [A^-]$$

$$C_{org} = 2[H_2A_2]_{org} + [HA]_{org}$$

$$C_A = C_{aq} + C_{org}$$

Le rapport de distribution q (ou coefficient de partage apparent) s'écrit :

$$q = \frac{C_{org}}{C_{aq}} = \frac{2[H_2A_2]_{org} + [HA]_{org}}{[HA]_{aq} + [A^-]}$$

En posant : $\phi = 1 + \frac{K_a}{[H^+]}$, on a :

$$(1) \quad q = 2 K_2 \cdot \left(\frac{K_d}{\phi} \right)^2 \cdot C_{aq} + \frac{K_d}{\phi}$$

Cette équation (1), comme les suivantes, sera résolue graphiquement suivant la méthode du "curve-fitting" de SILLEN (53.1 - 56.1) en portant $\log q = f(\log C_{aq})$ et en adaptant aux points expérimentaux la courbe normalisée $\log y = \log(1 + x)$.

Pour $x = C_{aq} \rightarrow 0$, on obtient $\log \left(\frac{K_d}{\phi} \right)$ (asymptote horizontale). Au point d'intersection des deux asymptotes, on a :

$$\log 2 K_2 \frac{K_d}{\phi}$$

III.1.3. - DEUXIEME CAS : LA CONCENTRATION TOTALE EN REACTIF C_A EST CONSTANTE (ET FAIBLE), LA PHASE AQUEUSE DE FORCE IONIQUE CONSTANTE A UNE ACIDITE VARIABLE.

Connaissant K_2 , le rapport q défini comme précédemment (III.1.2) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$q_{\text{corr}} = \frac{(HA)_{\text{org}}}{(HA)_{\text{aq}} + (A^-)} = \frac{(HA)_{\text{org}}}{(HA)_{\text{aq}} \left(1 + \frac{K_a}{(H^+)} \right)}$$

soit (2)

$$\frac{K_d}{q_{\text{corr}}} = \frac{K_a}{(H^+)} + 1$$

avec

$$q_{\text{corr}} = (q + 1) \frac{(HA)_{\text{org}}}{C_A}$$

et

$$(HA)_{\text{org}} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8 K_2 \cdot C_A \cdot \frac{q}{1+q}}}{4 K_2}$$

L'adaptation de la courbe normalisée $\log y = \log(1 + x)$ permet la résolution graphique de l'équation (2) en portant $\log q_{\text{corr}} = f(\log (H^+))$

Pour $x = \frac{1}{(H^+)} \rightarrow 0$, on obtient $\log K_d$ (asymptote horizontale)

A l'intersection des deux asymptotes, on a $\log K_a$.

La connaissance de K_a permet alors l'exploitation des valeurs $\frac{K_d}{\phi}$ déterminées en III.1.2.

III.1.4.- TROISIEME CAS : LA CONCENTRATION TOTALE EN REACTIF C_A VARIE,
LA PHASE AQUEUSE A UNE FORCE IONIQUE CONSTANTE ET NE CONTIENT
PAS D'ACIDITE LIBRE (AVANT EQUILIBRE)

A l'équilibre, nous avons :

$$q = \frac{C_{org}}{C_{aq}} = \frac{2 (H_2A_2)_{org} + (HA)_{org}}{(HA)_{aq} + (A^-)}$$

$$\text{soit (3)} \quad C_{org} = 2 K_2 \cdot \left(\frac{K_d}{K_a} \right)^2 (H^+)^2 (A^-)^2 + \frac{K_d}{K_a} (H^+) (A^-)$$

et dans la phase aqueuse, $(A^-) = (H^+)$

En portant $\log C_{org} = f(2 \log (H^+))$, on obtiendrait, si le dimère était la seule espèce en phase organique, une courbe de pente + 2 dans le domaine de C_{org} correspondant à l'existence du dimère. Il viendrait alors directement la valeur $\log K_2 (K_d/K_a)^2$ reliant les trois constantes pour un tel milieu. Mais si l'observation d'une telle propriété remarquable est peu nette, on trace alors la courbe $\log C_{org} - 2 \log (H^+) = f(2 \log (H^+))$ représentative de l'équation :

$$(3a) \quad \log C_{org} - 2 \log (H^+) = \log \frac{K_d}{K_a} + \log \left(2 K_2 \frac{K_d}{K_a} (H^+) (A^-) + 1 \right)$$

que l'on traite au moyen de la courbe normalisée $\log y = \log (1 + x)$.

Pour $x = (H^+) \rightarrow 0$, on obtient $\log \frac{K_d}{K_a}$ (asymptote horizontale).

A l'intersection des deux asymptotes, on a le terme $\log 2 K_2 (K_d/K_a)$ qu'on peut comparer avec les résultats de III.1.2 et III.1.3.

III. 2. - PARTIE EXPERIMENTALE

III.2.1. - TECHNIQUE DE MESURE

Nous avons vu que pour résoudre chacune des équations (1), (2) et (3) établies au § III.1, il est indispensable de connaître le rapport net de distribution q de l'acide dibenzylphosphorique entre chaque phase non miscible. Pour la détermination des concentrations C_{org} et C_{aq} , nous avons le choix entre les mesures spectrophotométriques dans l'ultra-violet - (nous savons que le maximum d'absorption se situe dans un domaine proche de 260 $m\mu$) - et les mesures radiométriques. La gamme de solvants que nous nous sommes proposés d'étudier nous a conduit à rejeter la spectrophotométrie UV, car peu de solvants sont suffisamment transparents dans ce domaine de longueur d'onde. D'autre part, cette technique est d'un emploi délicat avec les solvants organiques - la condition la plus rédhibitoire pour obtenir des ensembles de mesure cohérents étant la thermostatisation de l'enceinte. Enfin l'absorptivité molaire ϵ de l'acide dibenzylphosphorique au maximum d'absorption étant relativement faible ($\sim 10^4$), il n'aurait pas été possible d'atteindre avec une bonne précision le domaine des très faibles concentrations. Aussi nous sommes-nous reporté sans hésiter sur la technique radiométrique qui élimine bien des difficultés, tout en posant les problèmes de la décontamination du compteur et de l'autoabsorption du rayonnement dans l'échantillon soumis à la mesure.

Nous avons utilisé pour ces mesures de l'acide dibenzylphosphorique marqué au ^{32}P , dont le mode d'obtention a été décrit au § I.2.3. L'isotope ^{32}P est un émetteur β^- , de période 14,3 jours et d'énergie 1,7 Mev. Pour des mesures effectuées dans un laps de temps assez court (quelques heures), il n'y a pas à se

préoccuper de la décroissance de l'isotope. L'énergie du rayonnement émis, bien qu'il s'agisse de β^- , nous a permis d'utiliser un compteur Geiger-Müller pour liquide à paroi de verre ($\sim 20 \text{ mg/cm}^2$). Nous avons adopté le type 18524 de la Radiotechnique, où le compteur proprement dit a la forme d'un doigt de gant entouré d'une gaine où l'on dépose le liquide actif. Cette géométrie permet d'atteindre un bon rendement du compteur et bien qu'il y ait des pertes par absorption au sein du liquide et dans la paroi de verre, cette solution au problème de la mesure nous semble bien préférable à celle consistant à amener l'échantillon à sec dans une coupelle de platine et à faire les mesures au moyen d'un G.M. de type classique.

Le compteur utilisé a un volume utile de 10 ml pour l'échantillon liquide. Pour diminuer au maximum le bruit de fond dû à l'ambiance (car nous avons dû mesurer de très faibles activités) le compteur était placé à l'intérieur d'un château de plomb dont les parois avaient une épaisseur de 8 cm. Un ensemble de comptage CRC était adapté à la sortie du compteur :

- alimentation stabilisée ALS 349
- échelle de 1000 CI 149

III. 2. 2.- DECONTAMINATION DU COMPTEUR

Pour les mesures en série que nous avons à effectuer, le problème pratique le plus important que nous avons à résoudre était celui de la décontamination du compteur. Ce problème est inhérent à tous les compteurs pour liquides, qu'ils soient de type plongeur, à jupe mobile ou à gaine fixe comme le nôtre. Nous pensons même que le souci d'une géométrie bien constante impose le type de compteur à gaine fixe.

Dans le but d'améliorer le rendement, on recherche dans la construction du compteur la plus grande surface de contact possible entre le liquide et la paroi du compteur. Par conséquent, la gaine de liquide a une épaisseur très faible (environ 3 mm) autour d'un cylindre d'environ 10 cm de hauteur et 3 cm de diamètre. On conçoit alors la difficulté de nettoyer cette enceinte fragile après usage. Nous avons adopté la solution du rinçage-vidange à l'eau pure répétée de nombreuses fois (jusqu'à 100). Avec les solvants organiques, on effectuait un

rinçage préliminaire à l'acétone. Force nous est de reconnaître le caractère fastidieux de la méthode, elle a néanmoins l'avantage d'être économique et efficace.

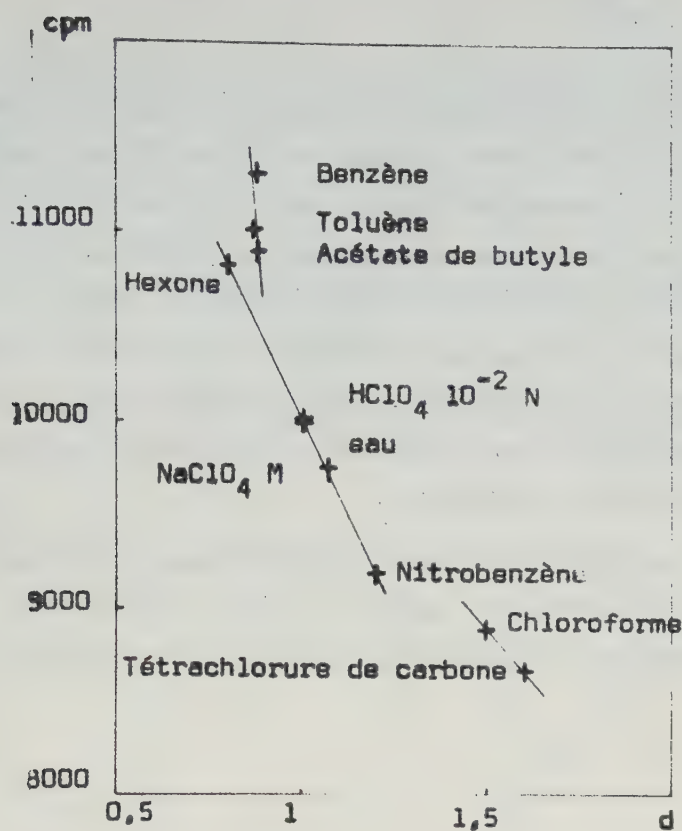
III. 2. 3.- ABSORPTION DU RAYONNEMENT PAR LES SOLVANTS

Le fait d'opérer sur des milieux de nature chimique très différente - d'un côté une phase aqueuse de composition plus ou moins complexe - de l'autre une phase organique - laisse penser que le rayonnement β^- sera plus ou moins absorbé suivant qu'il rencontrera des atomes plus ou moins lourds. Aussi avons-nous procédé à un étalonnage en prenant comme substances de référence une solution d'acide perchlorique 10^{-2} N et une solution de perchlorate de sodium M (correspondant aux phases aqueuses étudiées) de façon à déterminer un coefficient de correction f pour rendre les résultats comparables entre eux.

Nous avons préparé des solutions d'égale concentration en acide dibenzylphosphorique marqué dans divers solvants pris à la même température, (température habituelle de travail $\sim 20^\circ$ C). Après correction pour le bruit de fond (N_0) et le temps mort du compteur $\tau = 100$ μ s (N), nous obtenons les résultats suivants (figure 29) :

- solutions d'acide dibenzylphosphorique à 20 mg/50 ml
- volume de la prise d'essai : 10 ml
- $f = \frac{N_{aq}}{N_{org}}$

Solvant	Densité	N_0 cpm mesuré	N cpm corrigé	f $HClO_4$ 10^{-2} N	f $NaClO_4$ M
Hexone	0,802	10643	10834	0,925	
Toluène	0,867	10830	11028	0,909	
Benzène	0,879	11114	11323	0,886	0,862
Acétate de n-butyle	0,882	10713	10907	0,919	
Eau	1,000	9845	10009	1.	
$HClO_4$ 10^{-2} N	1,00	9865	10029	1,00	
$NaClO_4$ M	1,076	9600	9756	1,028	1
Nitrobenzène	1,198	9050	9188	1,091	1,062
$CHCl_3$	1,498	8734	8862	1,132	1,10
CCl_4	1,595	8555	8678	1,155	



La figure 30 met en relief l'effet de la densité du solvant sur le taux de comptage de ^{32}P dans notre compteur pour liquides. Il y a bonne concordance avec les résultats de DYRSSEN (57.1). Nous nous garderons bien de dépendant d'en tirer une loi de variation trop précise.

Figure 30 - Absorption du rayonnement β^- par les solvants

III. 2. 4.- CONDITIONS OPERATOIRES

Tous les équilibres ont été obtenus dans un bain thermostaté à $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$. La mise en équilibre des essais a été réalisée par agitation "end over end" efficace (environ 50 tours/minute) de plusieurs heures. Nous n'avons pas étudié spécialement le paramètre durée d'agitation, mais il semble que dans la plupart des cas l'équilibre soit atteint en moins d'une heure.

A moins qu'il en soit spécifié autrement, les deux phases ont un volume identique ($V_{\text{org}} = V_{\text{aq}}$) - en général 20 ml - si bien que l'on a utilisé commodément des erlenmeyers bouchés émeri de 100 ml. La solution d'acide dibenzylphosphorique était faite à la concentration voulue, dans un solvant donné, par pesée, de sorte qu'à une partie aliquote d'acide marqué suffisante pour obtenir une activité d'un ordre de grandeur convenable, nous ajoutons de l'acide inactif.

Une fois l'équilibre atteint, il reste à prélever les échantillons dans chaque phase pour en mesurer l'activité. Nous avons procédé au moyen d'une pipette après décantation des phases au repos. L'opération demande une certaine attention pour la couche inférieure, la couche supérieure ne posant pas de problème. En effet il ne faut pas qu'en traversant la couche supérieure l'intérieur de la pointe de la pipette soit contaminée par celle-ci - pour cela il suffit de refouler de l'air avec la propipette à ce moment-là. Dans ces conditions, nous n'avons jamais eu de difficulté particulière et la décontamination des pipettes ne pose pas de problème spécial (à condition d'en disposer d'un nombre suffisant).

L'efficacité du travail est en effet grandement conditionnée par l'aisance matérielle - Nous pouvions préparer et traiter des séries de vingt essais et la seule limitation qui nous était imposée dans la vitesse d'exécution provenait du compteur.

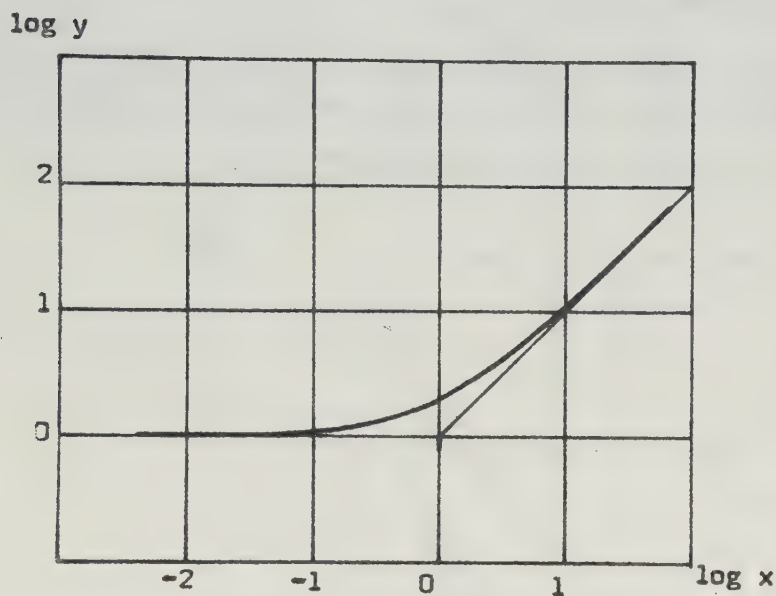
III.2. 5.- LES SOLVANTS

Nous avons choisi les solvants suivants : tétrachlorure de carbone (RP PROLABO), chloroforme (RP. PROLABO), benzène (p.a, MERCK), toluène (Pur PROLABO), nitrobenzène (Pur PROLABO), hexone et acétate de n-butyle. Il n'était pas question en effet de prendre un hydrocarbure saturé de type alcane ou cyclane, pas plus qu'un éther-oxyde - mis à part l'éther éthylique, car la solubilité de l'acide dibenzylphosphorique y est pour ainsi dire nulle. Toutefois, nous n'avons pas étudié le cas de l'éther éthylique, celui-ci étant soluble dans l'eau et présentant trop de difficultés. L'hexone est déjà à la limite : la solubilité dans l'eau est de l'ordre de 20 g/l et croît avec l'acidité de la phase aqueuse. La gamme des solvants usuels se trouve ainsi assez restreinte et ceci ne nous permettra pas la comparaison sur tous les points avec le dibutylphosphate dont le comportement dans l'hexane, le kérosène, les éthers isopropylique et n-butylique a également été étudié.

Le chloroforme a été lavé à l'eau pour éliminer l'alcool qui sert de stabilisant - nous n'avons utilisé que du chloroforme fraîchement traité. La méthylisobutylcétone (hexone) technique était purifiée par lavage avec du bicarbonate de sodium, de l'acide perchlorique dilué et enfin de l'eau, suivi d'une distil-

lation (Eb 116-117° C). L'acétate de n-butyle a été obtenu par rectification du produit technique (Eb 124-126° C).

III. 3.- RESULTATS EXPERIMENTAUX



Avant d'exposer les résultats de nos mesures, nous reproduisons la courbe représentative de $\log y = \log (1+x)$, car il s'agit d'un outil important pour l'exploitation des résultats expérimentaux. Dans un système d'axes ($\log x$, $\log y$) nous avons tracé la courbe avec ses deux asymptotes : l'une horizontale et l'autre de pente +1 (figure 31)

Figure 31 - $\log y = \log (1 + x)$

III. 3. 1.- DISTRIBUTION DE HDBzP à (H^+) CONSTANT ET C_A VARIABLE

Nous donnons sous forme de tableaux condensés les résultats des mesures de distribution de HDBzP à 25° C entre une phase organique et une phase aqueuse d'acide perchlorique $1,045 \cdot 10^{-2}$ N pour des concentrations totales en C_A variables.

$$V_{\text{org}} = V_{\text{aq}} = 20 \text{ ml}$$

III.3.1.1.- TETRACHLORURE DE CARBONE (figure 32)

$\log C_{aq}$ ($\log q$) :

- 5,23 (- 2,52), - 4,93 (- 2,22), - 4,30 (- 2,04), - 4,23 (- 1,87), - 4,00 (-2,05)
 - 3,70 (- 1,72), - 3,32 (- 1,40), - 3,03 (-1, 156), - 2,75 (- 0,85), - 2,43 (-0,47)
 - 2,23 (- 0,15), - 2,06 (+ 0,12), - 1,88 (+ 0,45).

III. 3.1.2.- TOLUENE

$\log C_{aq}$ ($\log q$) :

- 5,98 (- 1,57), - 5,29 (- 1,54), - 4,99 (- 1,45), - 4,29 (- 1,38), - 4,02 (-1,35)
 - 3,36 (- 0,81), - 3,11 (- 0,55), - 2,86 (- 0,33), - 2,60 (+0,005), - 2,43 (+0,235)
 - 2,28 (+0,454), - 2,13 (+ 0,64), - 2,08 (+ 0,70), - 1,91 (+ 0,85).

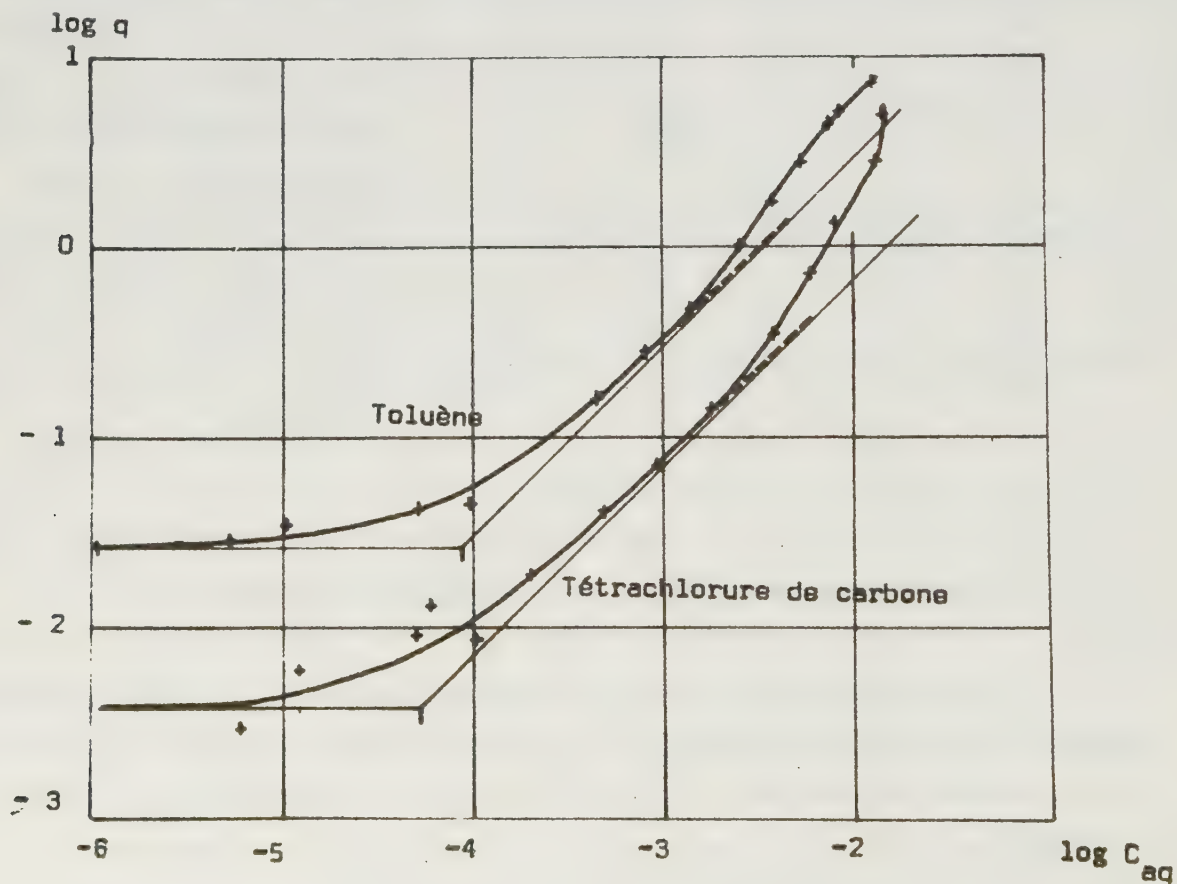


Figure 32 - Courbes $\log q = f(\log C_{aq})$ pour le tétrachlorure de carbone et le toluène

III. 3. 1. 3.- BENZENE (figure 33)

$\log C_{aq}$ ($\log q$) :

- 5,03 (- 1,15), - 4,73 (- 1,08), - 4,34 (- 1,04), - 4,04 (- 0,98), - 3,77 (-0,75)
 - 3,42 (- 0,52), - 3,18 (- 0,29), - 2,97 (- 0,06), - 2,72 (+ 0,21), - 2,56 (+0,43)
 - 2,40 (+ 0,61), - 2,18 (+ 0,82), - 2,00 (+ 0,96).

III. 3. 1. 4.- CHLOROFORME (figure 33)

$\log C_{aq}$ ($\log q$) :

- 4,97 (-0,26), - 4,56 (- 0,10), - 4,30 (0,005), - 4,14 (+ 0,10), - 4,07 (+0,14)
 - 3,77 (+0,29), - 3,58 (+ 0,44), - 3,37 (+ 0,56), - 3,14 (+ 0,77), - 2,96 (+0,91)
 - 2,82 (+1,08), - 2,56 (+ 1,24), - 2,24 (+ 1,21).

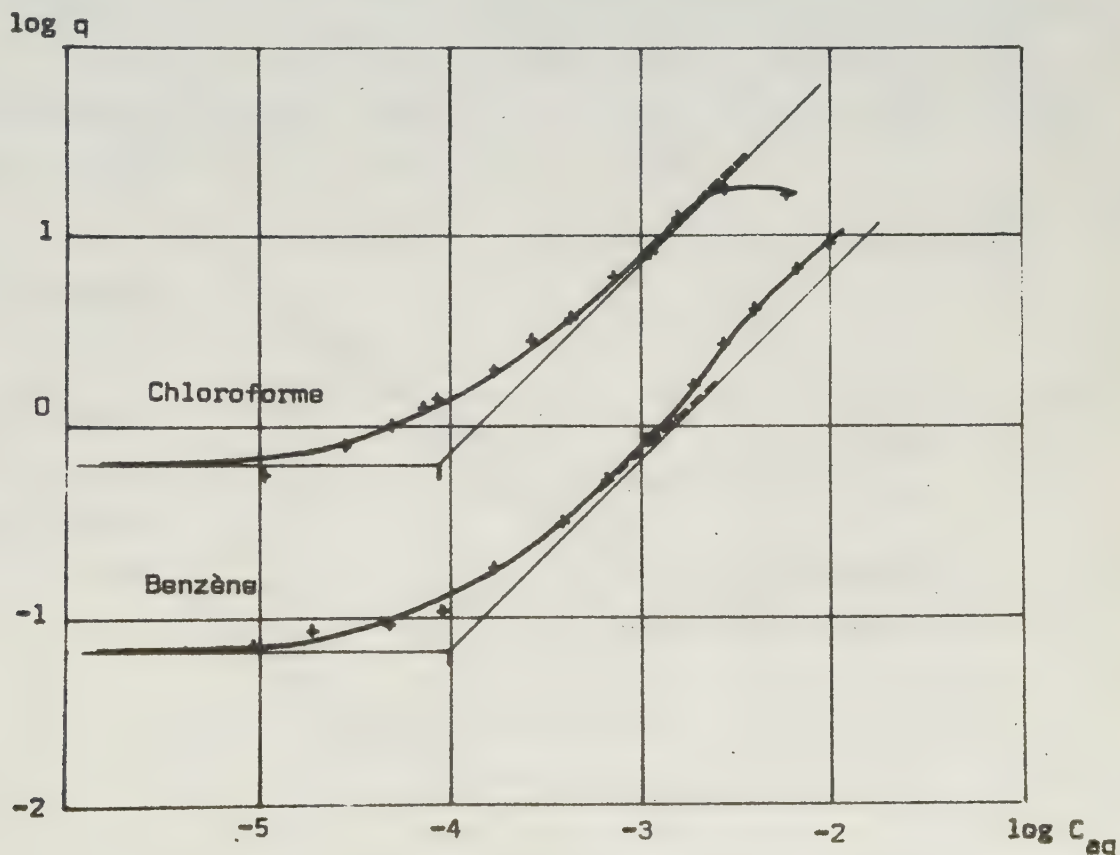


Figure 33 - Courbes $\log q = f(\log C_{aq})$ pour le chloroforme et le benzène

III. 3. 1. 5.- NITROBENZENE (figure 34)

$\log C_{aq}$ ($\log q$) :

- 4,23 (- 0,14), - 3,94 (- 0,12), - 3,59 (- 0,02), - 3,35 (+ 0,09), - 3,13 (+0,22)
- 2,85 (+ 0,41), - 2,65 (+ 0,54), - 2,52 (+ 0,75), - 2,28 (+ 0,94), - 2,06 (+1,02)

III. 3. 1. 6.- HEXONE (figure 34)

$\log C_{aq}$ ($\log q$) :

- 4,65 (+0,534), - 4,34 (+0,531), - 3,95 (+0,536) - 3,67 (+0,556), - 3,37 (+0,573)
- 3,03 (+0,64), - 2,77 (+0,686), - 2,56 (+0,805) - 2,27 (+ 0,92), - 2,10 (+1,06)

III. 3. 1.7.- ACETATE DE n-BUTYLE (figure 34)

$\log C_{aq}$ ($\log q$) :

- 4,39 (+ 0,60), - 4,11 (+0,73), - 3,76 (+ 0,68) - 3,48 (+0,71), - 3,10 (+0,726)
- 2,83 (+ 0,76), - 2,60 (+0,84), - 2,29 (+ 0,94) - 2,07 (+1,04).

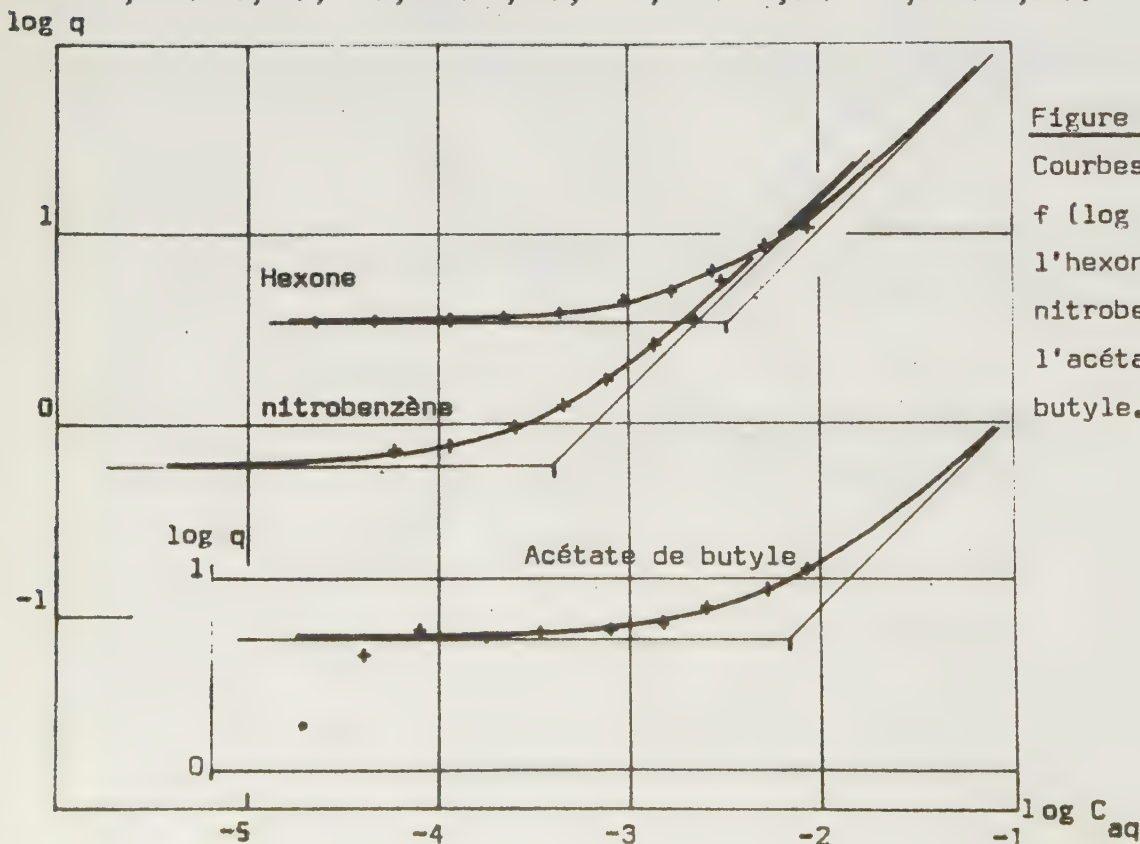


Figure 34 :
Courbes $\log q =$
 $f(\log C_{aq})$ pour
l'hexone, le
nitrobenzène et
l'acétate de
butyle.

III. 3. 2.- DISTRIBUTION DE HDBZP à (H^+) VARIABLE (ET FORCE IONIQUE CONSTANCE) et C_A CONSTANT

Nous avons ensuite mesuré le rapport de distribution q dans le cas d'une phase aqueuse d'acidité variable et de force ionique constante : $\mu = 1$ (composition $HClO_4 - NaClO_4$) :

(H^+) variant de $5.10^{-3} N$ à $1 N$

et une concentration totale en acide dibenzylphosphorique constante et faible : $C_A = 3,60 \cdot 10^{-4} M$

Cette étude a été limitée aux trois solvants suivants : benzène, chloroforme et nitrobenzène.

Le calcul du terme q_{corr} est effectué d'après les équations mentionnées en III.1.3, à partir des valeurs de q mesurées et de K_2 déduites pour chaque solvant des mesures rapportées en III.3.1. Les résultats concernant ce point de notre étude sont relatés dans le tableau ci-dessous :

log (H^+) $t = 25^\circ C (\mu = 1)$	Benzène (1)		Nitrobenzène (2)		Chloroforme (3)	
	q	q_{corr}	q	q_{corr}	q	q_{corr}
0	6,81	0,90	13,77	7,71	22,67	7,43
- 0,125	7,26	0,955	14,5	8,11	24,95	8,17
- 0,30	7,28	0,957	14,93	8,34	25,5	8,34
- 0,456	6,92	0,912	13,83	7,74	23,02	7,54
- 0,60	6,14	0,816	12,57	7,05	21,82	7,16
- 0,77	5,30	0,712	10,5	5,92	18,94	6,23
- 1,00	3,65	0,506	7,40	4,21	13,58	4,50
- 1,125	2,82	0,402	6,08	3,48	11,52	3,84
- 1,30	1,99	0,298	4,34	2,53	8,08	2,73
- 1,60	0,98	0,168	2,34	1,424	5,06	1,75
- 2,00	0,294	0,071	0,90	0,610	3,2	1,15
- 2,30	0,101	0,035	0,437	0,325	2,36	0,87

Dans la figure 35, ce tableau est traduit sous la forme de courbes $\log q_{\text{corr}} = f(\log H^+)$:

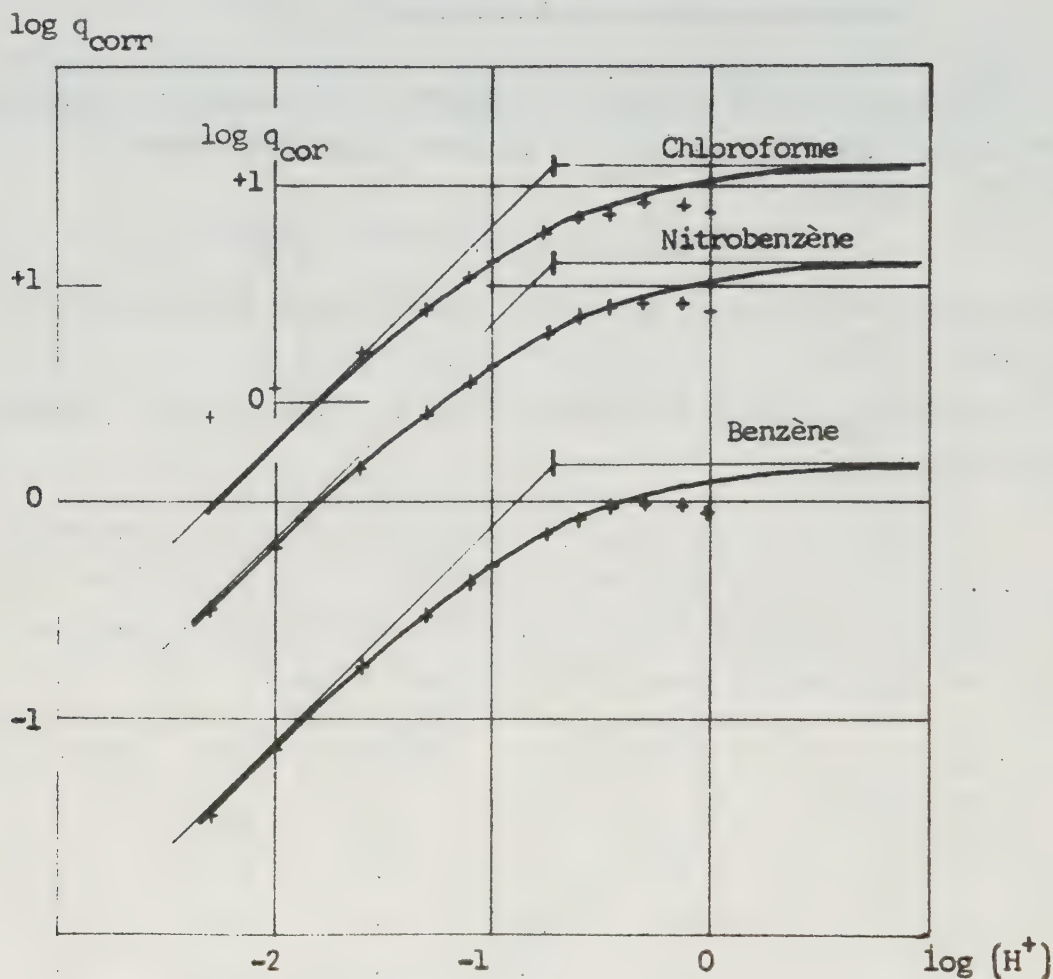


Figure 35 - Détermination du pK de l'acide dibenzylphosphorique

III. 3. 3.- DISTRIBUTION DE HDBzP ENTRE UN SOLVANT ET UNE PHASE AQUEUSE NON ACIDE

L'étude de la distribution de l'acide dibenzylphosphorique entre une phase organique où il se trouve à une concentration variable et une phase aqueuse neutre et de force ionique constante ($\mu = 1$, NaClO_4 M) permet d'atteindre la relation entre les trois constantes K_d , K_2 et K_a pour un solvant donné.

La détermination du rapport de distribution q par voie radiométrique permet de connaître C_{org} : $C_{org} = C_A \cdot \frac{q}{1+q}$. Et nous avons vu en III.1.4 (équation 3) qu'il était nécessaire de connaître la variable (H^+) correspondant à la dissociation de l'acide dibenzylphosphorique migrant dans la phase aqueuse. Comme il est absurde de déduire directement d'une valeur de pH mesurée la valeur correspondante de $[H^+]$ en milieu de force ionique 1, nous avons tracé une courbe d'étalonnage reliant la valeur du potentiel d'électrode mesuré à la valeur de (H^+) calculée d'après la concentration en acide dissous en milieu $NaClO_4$ M. Comme nous avons opéré dans un domaine de faibles concentrations, nous pensons qu'il est raisonnable d'évaluer (H^+) en fonction de la constante de dissociation K_a (déterminée elle aussi à $\mu = 1$) et de la concentration initiale en acide.

Pour ces mesures nécessitant une bonne précision à cause des faibles variations enregistrées, nous avons utilisé un compensateur Metrohm E 388 avec électrode de verre X et électrode au calomel à jonction de $NaCl$. (Les mesures sont toujours faites à $25^\circ C$).

Nous donnons dans le tableau ci-dessous les correspondances entre la concentration en acide dans $NaClO_4$ M et le potentiel lu (en mV) et la courbe d'étalonnage résultante (figure 36).

Concentration HDBzP dans $NaClO_4$ M	$\log[H^+]$	mV
10^{-2} M	- 2,02	292,6
$5 \cdot 10^{-3}$	- 2,31	274,8
$1 \cdot 10^{-3}$	- 3,00	231,6
$5 \cdot 10^{-4}$	- 3,30	211,2
$1 \cdot 10^{-4}$	- 4,00	129
$5 \cdot 10^{-5}$	- 4,30	68

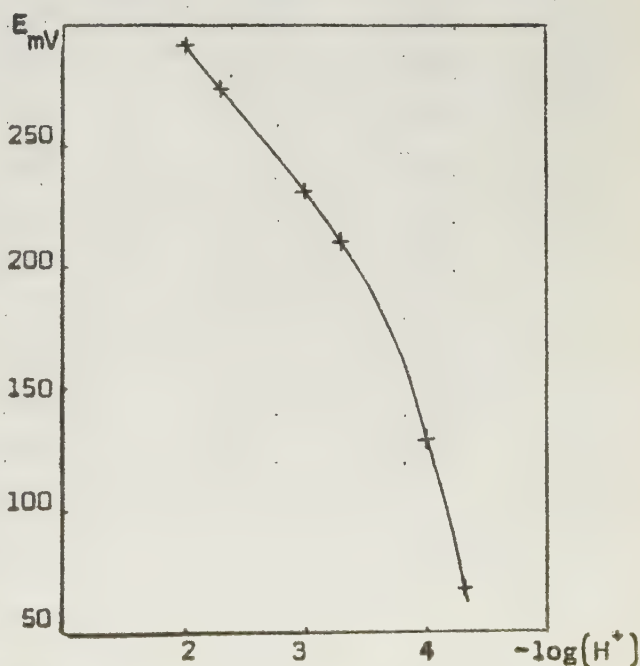


Figure 36 - Etalonnage $E_{mV} = f(\log(H^+))$

Après avoir équilibré les phases en travaillant avec le benzène ou le nitrobenzène comme solvants, nous mesurons le potentiel de l'électrode de verre par rapport à l'électrode au calomel dans les mêmes conditions que pour l'étalonnage. D'où la valeur de (H^+) et les tableaux de résultats suivants :

Solvant	C_A (M)	q	Phase aqueuse		$\log C_{org}$	$\log C_{org} - 2 \log (H^+)$
			mV	$\log (H^+)$		
BENZENE	5.10^{-4}	$2,26.10^{-3}$	207,8	- 3,34	- 5,95	0,73
	1.10^{-3}	$9 . 10^{-3}$	231,5	- 3,00	- 5,05	0,95
	2.10^{-3}	$5,63.10^{-2}$	250,2	- 2,71	- 3,97	1,45
	5.10^{-3}	$3,78.10^{-1}$	267,7	- 2,42	- 2,86	1,98
	$8,7.10^{-3}$	0,785	274,7	- 2,31	- 2,41	2,21
	$2,22.10^{-2}$	1,987	281,6	- 2,20	- 1,83	2,57
	$3,45.10^{-2}$	2,867	283,9	- 2,16	- 1,59	2,73
	$6,10.10^{-2}$	4,311	285,4	- 2,14	- 1,30	2,98
	$7,15.10^{-2}$	4,933	285,5	- 2,13	- 1,22	3,04
	$9,36.10^{-2}$	5,785	285,5	- 2,13	- 1,10	3,16
NITROBENZENE	5.10^{-4}	$2,24.10^{-2}$	201,2	- 3,42	- 4,96	1,88
	1.10^{-3}	$6,35.10^{-2}$	230,5	- 3,02	- 4,22	1,82
	2.10^{-3}	0,1578	246,9	- 2,77	- 3,56	1,98
	3.10^{-3}	0,2875	254,9	- 2,63	- 3,17	2,09
	4.10^{-3}	0,437	260,6	- 2,54	- 2,91	2,17
	6.10^{-3}	0,720	266,8	- 2,44	- 2,60	2,28
	$8,52.10^{-3}$	1,062	270,8	- 2,38	- 2,36	2,40
	$1,072.10^{-2}$	1,341	273,4	- 2,33	- 2,21	2,45
	$2,01.10^{-2}$	2,335	279,3	- 2,24	- 1,85	2,63
	$5,16.10^{-2}$	4,306	282,7	- 2,18	- 1,38	2,98

Nous avons reproduit (figure 37) les courbes $\log C_{\text{org}} = f(2 \log(H^+))$ pour chaque solvant, mais, comme nous l'avons fait remarquer en III.1.4, il est préférable, puisque la pente + 2 n'apparaît pas nettement, de tracer les courbes $\log C_{\text{org}} - 2 \log(H^+) = f(2 \log(H^+))$ - ce que nous avons fait (figure 38).

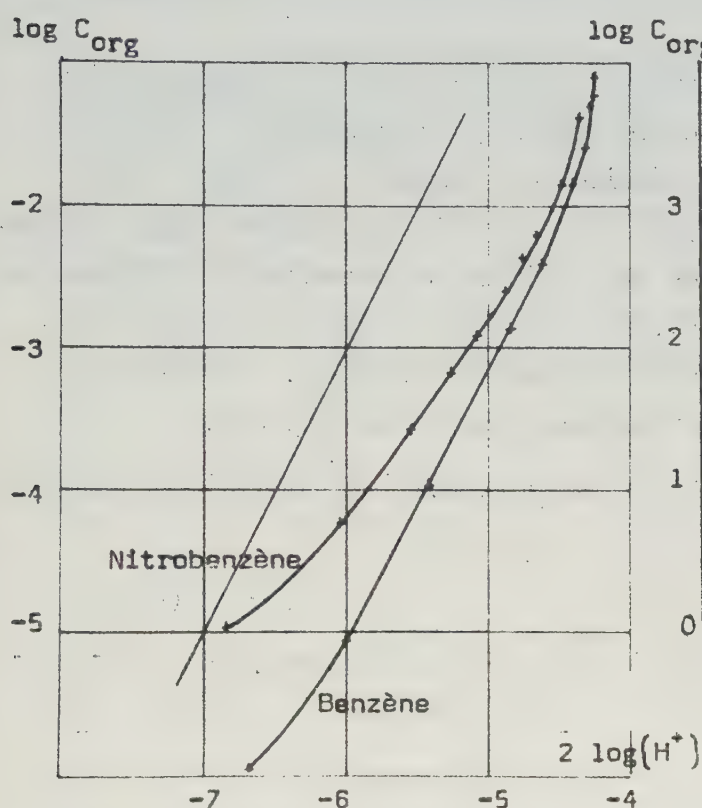


Figure 37 - Courbes $\log C_{\text{org}} = f(2 \log(H^+))$

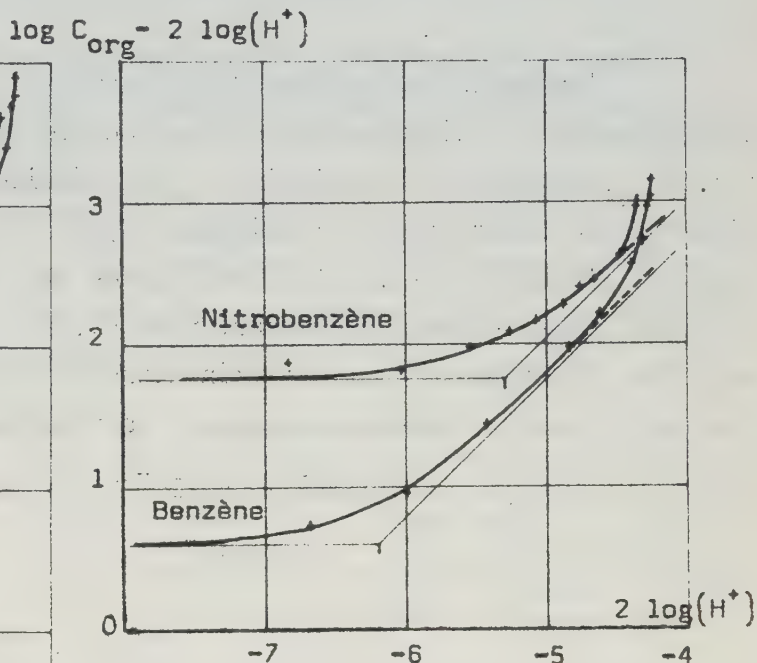


Figure 38 - Courbes $\log C_{\text{org}} - 2 \log(H^+) = f(2 \log(H^+))$

III. 4.- EXPLOITATION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

L'ensemble des courbes des figures 32, 33 et 34 sert à la détermination des constantes de dimérisation K_2 pour chaque solvant, conformément à l'équation (1). La constante de dissociation K_a est déduite des courbes de la figure 35, ainsi que la constante de distribution K_d à $\mu = 1$ pour chaque solvant étudié conformément à l'équation (2). Enfin les courbes de la figure 38 permettent de déduire la relation globale entre les 3 constantes K_2 , K_d et K_a pour un solvant donné et de vérifier l'accord avec les déterminations de chacune de celles-ci. Nous avons rassemblé dans le tableau ci-dessous les résultats pour chaque solvant.

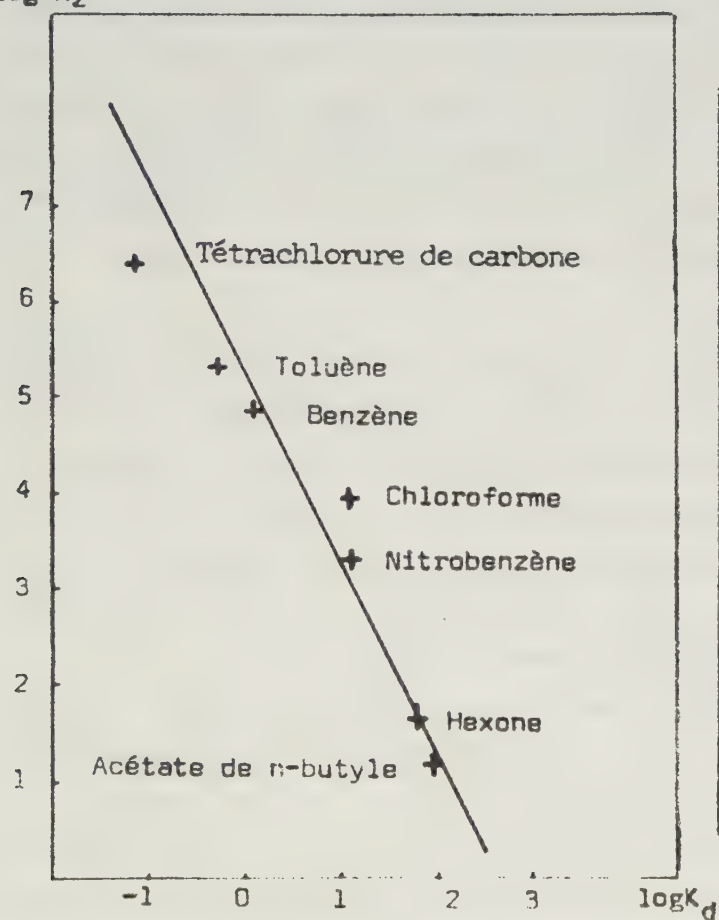
Solvants	I $10^{-6}M < C_A < 10^{-1}M$ $\mu = 10^{-2}$		II $C_A = 3,60.10^{-4}M$ $\mu = 1$		III $10^{-4}M < C_A < 10^{-1}M$ $\mu = 1$	
	log K_2	log K_d	pK _a	log K_d	log K_2 (K_d/K_a)	
					Val.exp.	Val.calc. I + II
Tétrachlorure de carbone	+ 6,40	- 1,13	-	-	-	-
Toluène	+ 5,34	- 0,29	-	-	-	-
Benzène	+ 4,90	+ 0,10	0,71	+ 0,17	+ 5,90	+ 5,78
Chloroforme	+ 3,96	+ 1,09	0,71	+ 1,10	-	-
Chloroforme (d'après KRASOVEC et JAN)	(+ 3,90)	(+ 0,92)	(0,70)	(+ 1,26)		
Nitrobenzène	+ 3,32	+ 1,07	0,71	+ 1,10	+ 5,0	+ 5,13
Hexone	+ 1,66	+ 1,81	-	-	-	-
Acétate de n-butyle	+ 1,18	+ 1,97	-	-	-	-

Notons que, dans le cas du chloroforme, l'accord entre nos mesures et celles de KRASOVEC et JAN (63.1) est assez bon - l'écart le plus important portant sur les valeurs de K_d obtenues dans chaque cas ($\mu = 10^{-2}$ et $\mu = 1$) par une extrapolation de la courbe expérimentale. Dans le premier cas notamment, les déterminations de q aux très basses concentrations en acide sont assez imprécises par suite de la très faible activité mesurée.

Il apparaît nettement que la constante de distribution K_d croît lorsque la constante de dimérisation K_2 décroît et ceci au fur et à mesure que le solvant devient plus polaire.

La figure 39 met en évidence la variation $\log K_2 = f(\log K_d)$ pour l'ensemble des solvants étudiés. L'examen du produit $K_2 K_d^2$ permet de tirer une certaine relation entre les concentrations en dimère H_2A_2 dans la phase organique et la concentration en monomère HA dans la phase aqueuse.

$\log K_2$



Nous trouvons en effet :

Solvant	$\log K_2 K_d^2 = \log \frac{[H_2A_2]_{org}}{[HA]_{aq}^2}$
CCl_4	4,14
Toluène	4,76
Benzène	5,10
$CHCl_3$	6,14
Nitrobenzène	5,46
Hexone	5,28
Acétate de n-butyle	5,12

Figure 39 - $\log K_2 = f(\log K_d)$

Nous remarquerons que les points de la figure 39 ont tendance à s'aligner sur une droite de pente -2 ($\log K_2 = C - 2 \log K_d$) et la valeur moyenne du terme $\log K_2 K_d^2$ est de + 5,25. Les valeurs nettement plus faibles dans le cas du tétrachlorure de carbone et du toluène indiqueraient une solvata-tion supérieure. La valeur moyenne de $1,7.10^5$ pour le produit $K_2 K_d^2$ dans le cas de l'acide dibenzylphosphorique comparée à celle de 5.10^3 pour l'acide di-n-butylphosphorique (60.1) indique que, si les constantes de dimérisation sont très voisines pour chaque acide, les constantes de distribution de l'acide dibenzylphosphorique sont nettement plus élevées. Celui-ci a une tendance plus marquée que l'acide dibutylphosphorique à passer en phase organique et ainsi, à concentration initiale égale, à donner un taux de dimère nettement supérieur.

Remarquons que nous n'avons pas suivi DYRSSEN dans son évaluation d'une constante de dimérisation pour l'acide dibutylphosphorique restant dans la phase aqueuse (57.1). Nous estimons que la preuve d'existence de dimère dans la phase aqueuse n'est pas bien fondée : elle repose en effet sur des calculs où ne sont pas pris en compte les coefficients d'activité réels, inconnus d'ailleurs, des espèces ioniques dans la solution. Ainsi les valeurs très faibles attribuées à l'existence du dimère sont probablement de l'ordre de grandeur des erreurs introduites.

A propos des déviations observées dans les courbes relatives au tétrachlorure de carbone et au toluène (figure 32) et au benzène (figure 33), où la courbe expérimentale s'écarte sensiblement de l'asymptote oblique à partir d'une concentration totale en acide dibenzylphosphorique C_A supérieure à 10^{-3} M, il semble clair que les équations proposées pour l'analyse de la distribution soient assez incomplètes : elles n'introduisent pas d'autres termes que les monomère et dimère dans la phase organique. Nous rejoignons ici les suggestions de BAES (57.10 - 60.14) et de DYRSSEN (60.1). A partir de cette concentration, il semble nécessaire d'introduire dans les équations théoriques des termes supplémentaires tenant compte des possibilités d'association supérieure au dimère : trimère etc... L'utilisation d'un nouveau modèle mathématique où cette éventualité ne serait pas négligée et d'une calculatrice aboutirait certainement à une meilleure connaissance de l'évolution de la nature des espèces dans la phase organique en

fonction de la concentration.

Signalons enfin l'intérêt de cette méthode d'analyse de la distribution qui est une voie peu habituelle pour la mesure de la constante de dissociation d'un acide de faible pK. Quant à la forte déviation observée entre la branche oblique de la courbe et l'asymptote oblique dans le cas du chloroforme (figure 35), il faut noter que les valeurs de $\log (H^+)$ correspondant à ce domaine sont celles avant équilibre. Comme il s'agit de phases aqueuses d'acidité assez faible, l'hydrolyse du chloroforme durant le temps d'équilibrage entre les deux phases apporte à la phase aqueuse un supplément d'acidité que nous n'avons pas déterminé, mais qui déplacerait probablement les points expérimentaux vers la droite et les amènerait dans une meilleure position par rapport à la courbe théorique.

III. 5. - COURBES DE REPARTITION DES ESPECES

La mesure du rapport de distribution q pour une concentration initiale C_A connue permet de déterminer C_{aq} et C_{org} :

$$C_{aq} = C_A \cdot \frac{1}{1 + q} \quad C_{org} = C_A \cdot \frac{q}{1 + q}$$

D'autre part, on a :

$$C_{aq} = (A^-) + (HA)_{aq} \quad , \quad C_{org} = (HA)_{org} + 2 (H_2A_2)_{org}$$

et

$$K_a = \frac{(A^-) (H^+)}{(HA)_{aq}} \quad , \quad K_2 = \frac{(H_2A_2)_{org}}{(HA)_{org}^2}$$

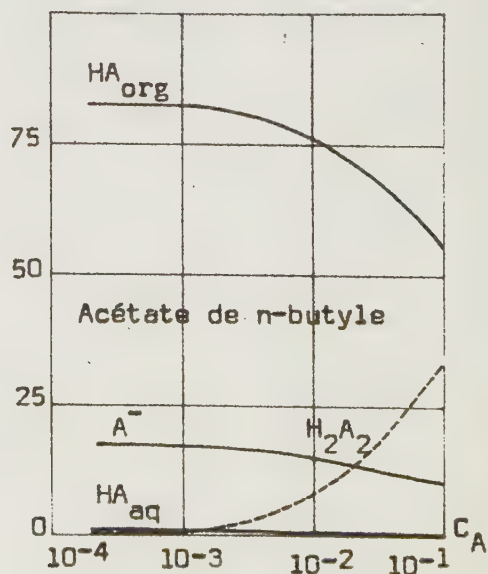
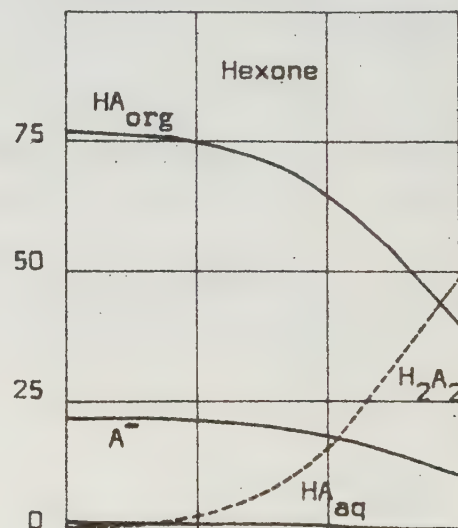
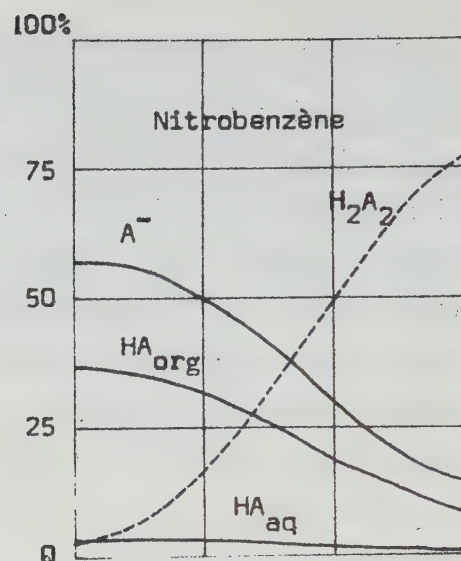
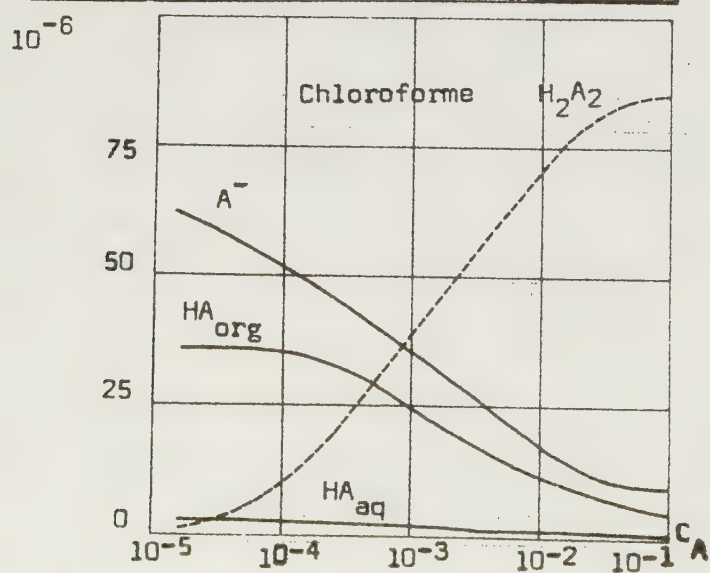
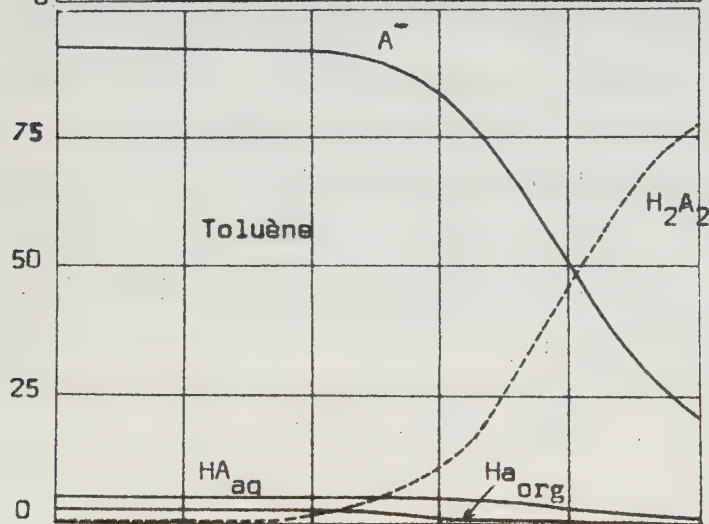
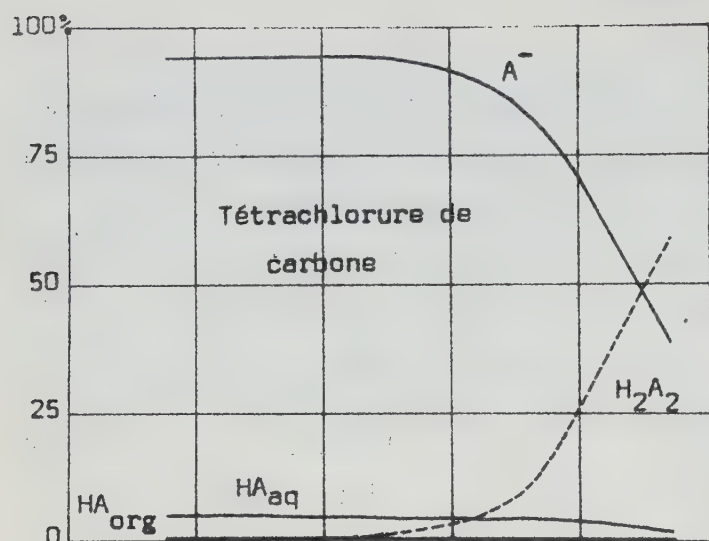
D'où il vient :

$$(A^-) = \frac{C_{aq}}{1 + \frac{(H^+)}{K_a}} \quad (4)$$

$$(HA)_{aq} = C_{aq} - (A^-) \quad (5)$$

$$(HA)_{org} = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8 K_2 \cdot C_{org}}}{4 K_2} \quad (6)$$

$$(H_2A_2)_{org} = \frac{1}{2} [C_{org} - (HA)_{org}] \quad (7)$$



A partir des déterminations expérimentales, il est donc possible de tracer les courbes de répartition en pourcentage des espèces A^- , HA_{aq} , HA_{org} et H_2A_{2org} pour une paire de phases données.

Nous reproduisons ci-contre (figure 40) les courbes dans le cas où la phase aqueuse est une solution d'acide perchlorique $1,045 \cdot 10^{-2}$ N.

Mais la connaissance des constantes K_a , K_d et K_2 donne également la possibilité de calculer théoriquement la répartition en fixant a priori les valeurs de C_A et (H^+) . Nous montrons dans le cas du benzène l'évolution des courbes de répartition en fonction de l'acidité. Au préalable, développons les équations qui permettent un tel calcul.

Partant de la relation entre les espèces :

$$C_A = (A^-) + (HA)_{aq} + (HA)_{org} + 2 (H_2A_2)_{org},$$

il vient :

$$C_A = (A^-) + (A^-) \cdot \frac{(H^+)}{K_a} + (A^-)(H^+) \frac{K_d}{K_a} + 2 (A^-)^2 (H^+)^2 \cdot K_2 \left(\frac{K_d}{K_a} \right)^2$$

$$\begin{aligned} \text{Soit :} \\ (A^-) = \frac{- \left(1 + \frac{(H^+)}{K_a} + (H^+) \cdot \frac{K_d}{K_a} \right) + \sqrt{\left(1 + \frac{(H^+)}{K_a} + (H^+) \cdot \frac{K_d}{K_a} \right)^2 + 8 K_2 \left(\frac{K_d}{K_a} \right)^2 (H^+)^2 \cdot C_A}}{4 K_2 \left(\frac{K_d}{K_a} \right)^2 (H^+)^2} \end{aligned} \quad (8)$$

$$C_A = \frac{K_a}{(H^+)} \cdot (HA)_{aq} + (HA)_{aq} + K_d (HA)_{aq} + 2 K_2 \cdot K_d^2 (HA)_{aq}^2$$

$$\begin{aligned} \text{Soit :} \\ (HA)_{aq} = \frac{- \left(1 + K_d + \frac{K_a}{(H^+)} \right) + \sqrt{\left(1 + K_d + \frac{K_a}{(H^+)} \right)^2 + 8 K_2 \cdot K_d^2 \cdot C_A}}{4 K_2 \cdot K_d^2} \end{aligned} \quad (9)$$

Figure 40 - Répartition des espèces A^- , HA_{aq} , HA_{org} , H_2A_2 entre divers systèmes binaires solvant organique/ phase aqueuse $(H^+) \sim 10^{-2}$

$$C_A = \frac{K_a}{K_d \cdot (H^+)} \cdot (HA)_{org} + \frac{(HA)_{org}}{K_d} + HA_{org} + 2 K_2 (HA)_{org}^2$$

Soit :

$$HA_{org} = \frac{- \left(1 + \frac{1}{K_d} + \frac{K_a}{K_d (H^+)} \right) + \sqrt{\left(1 + \frac{1}{K_d} + \frac{K_a}{K_d (H^+)} \right)^2 + 8 K_2 \cdot C_A}}{4 K_2} \quad (10)$$

$$C_A = \frac{K_a}{K_d (H^+)} \cdot \left(\frac{(H_2A_2)}{K_2} \right)^{1/2} + \frac{1}{K_d} \left(\frac{(H_2A_2)}{K_2} \right)^{1/2} + \left(\frac{(H_2A_2)}{K_2} \right)^{1/2} + 2 (H_2A_2)_{org}$$

Soit :

$$(11) \quad (H_2A_2)_{org}^{1/2} = \frac{- \left(1 + \frac{1}{K_d} + \frac{K_a}{K_d (H^+)} \right) + \sqrt{\left(1 + \frac{1}{K_d} + \frac{K_a}{K_d (H^+)} \right)^2 + 8 K_2 C_A}}{4 K_2^{1/2}}$$

Si les équations (8), (9), (10) permettent un calcul facile de (A^-) , $(HA)_{aq}$ et $(HA)_{org}$, il n'en est pas de même pour celui de $(H_2A_2)_{org}$ à partir de l'équation (11). Il est alors plus commode de tirer $(H_2A_2)_{org}$ de la relation suivante :

$$(11a) \quad (H_2A_2)_{org} = \frac{1}{2} \left\{ C_A - \left((A^-) + (HA)_{aq} + (HA)_{org} \right) \right\}$$

Nous donnons ci-contre (figure 41) les courbes de répartition moléculaire en pourcentage dans le cas du benzène et pour des phases aqueuses dont l'acidité est successivement :

$$\left. \begin{array}{l} (H^+) = 1,045 \cdot 10^{-2} \text{ (mesures expérimentales)} \\ (H^+) = 10^{-1} \\ (H^+) = 1 \end{array} \right\} \text{ courbes calculées}$$

Nous observons que l'acide dibenzylphosphorique manifeste un certain caractère "hydrophobe" lorsque l'acidité de la phase aqueuse croît, ce qui se traduit par une augmentation sensible de la concentration molaire relative en dimère aux acidités élevées, celui-ci tendant à devenir l'espèce prépondérante. Le ta-

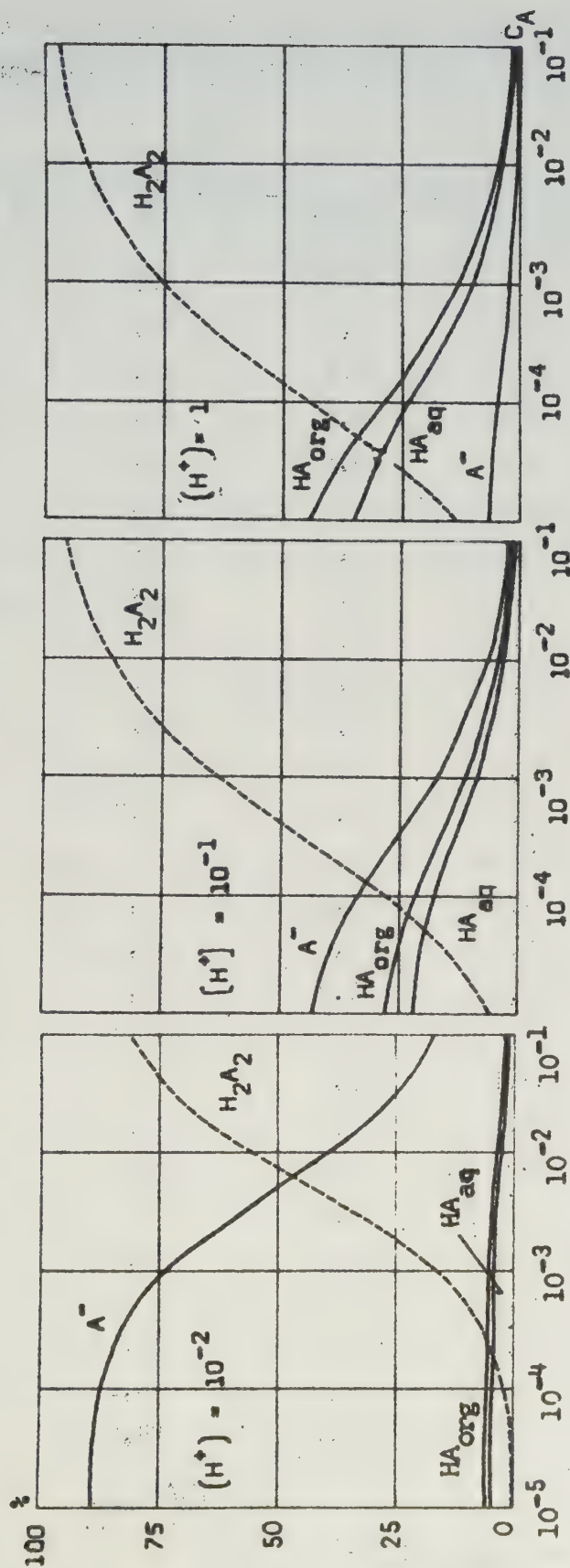


Figure 41 - Répartition des espèces A^- , HA_{aq} , HA_{org} , H_2A_2 dans le système benzène/eau ($[H^+]$ variable)

bleau ci-dessous (figure 41 a) donne l'image chiffrée de l'évolution de la concentration relative de chaque espèce en fonction de l'acidité de la phase aqueuse

M C _A (Benzène)	% A ⁻			% HA _{aq}		
	(H ⁺)=1,045.10 ⁻²	(H ⁺)=10 ⁻¹	(H ⁺)=1	(H ⁺)=1,045.10 ⁻²	(H ⁺)=10 ⁻¹	(H ⁺)= 1
1.10 ⁻⁵	89,0	43,5	6,8	4,7	22,3	35,2
2.10 ⁻⁵	88,3	41,5	6,3	4,7	21,3	32,0
5.10 ⁻⁵	88,2	37,3	5,2	4,6	19,1	26,9
1.10 ⁻⁴	87,9	33,2	4,4	4,6	17,0	22,6
2.10 ⁻⁴	84,8	28,4	3,6	4,5	14,6	18,4
5.10 ⁻⁴	80,3	22,0	2,6	4,2	11,3	13,3
1.10 ⁻³	73,8	17,5	2,0	3,9	8,9	10,2
2.10 ⁻³	64,9	13,5	1,5	3,4	6,9	7,6
5.10 ⁻³	51,2	9,3	1,0	2,7	4,8	5,1
1.10 ⁻²	39,9	6,9	0,7	2,1	3,5	3,7
2.10 ⁻²	29,6	4,8	0,5	1,6	2,5	2,7
5.10 ⁻²	21,7	3,2	0,3	1,1	1,6	1,6
1.10 ⁻¹	17,0	2,4	0,2	0,9	1,2	1,2
1.10 ⁻⁵	6,0	28,1	44,3	0,3	6,0	13,6
2.10 ⁻⁵	6,3	26,8	40,3	0,6	10,5	21,4
5.10 ⁻⁵	5,8	24,1	33,8	1,3	19,4	34,0
1.10 ⁻⁴	5,3	21,4	28,4	2,2	28,4	44,5
2.10 ⁻⁴	5,7	18,3	23,1	5,0	38,6	54,9
5.10 ⁻⁴	5,3	14,2	16,8	10,1	52,5	67,2
1.10 ⁻³	5,0	11,3	12,8	17,3	62,3	75,0
2.10 ⁻³	4,6	8,7	9,6	27,0	70,8	81,2
5.10 ⁻³	3,9	6,0	6,4	42,2	79,9	87,5
1.10 ⁻²	3,3	4,4	4,7	54,7	85,1	90,8
2.10 ⁻²	2,6	3,1	3,4	66,2	89,6	93,4
5.10 ⁻²	1,8	2,0	2,2	75,3	93,1	95,8
1.10 ⁻¹	1,3	1,5	1,5	80,7	94,9	97,0
	% HA _{org}			% H ₂ A ₂ org		

- Figure 41 a -

III. 6.- SOLUBILITE DE L'ACIDE DIBENZYLPHOSPHORIQUE
DANS L'EAU

Nous avons utilisé l'équipement servant à l'équilibrage entre deux phases non miscibles à 25° C pour déterminer la solubilité dans l'eau de l'acide dibenzylphosphorique.

Nous avons procédé dans l'eau pure et dans une solution molaire de perchlorate de sodium, en introduisant un excès d'acide peu soluble dans la phase aqueuse. Après 24 heures d'agitation à 25° C, nous avons titré l'acide dissous par potentiométrie.

Ainsi la solubilité dans l'eau pure est de :
4,95 g/l, soit une solution (saturée) 0,0178 N de HDBzP.

et celle dans NaClO_4 M de :
4,41 g/l, soit une solution (saturée) 0,01586 N de HDBzP.

CHAPITRE IV

APPLICATION DE L'ACIDE DIBENZYLPHOSPHORIQUE A
L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DU ZIRCONIUM ET DU HAFNIUM

IV. 1.- GENERALITES SUR L'EXTRACTION PAR LES DIALCOYLPHOSPHATES

SCADDEN et BALLOU (53.2) ont été les premiers chercheurs à utiliser les esters acides de l'acide orthophosphorique pour l'extraction de métaux M(III), M(IV) et M(V). Ils ont décrit l'extraction préférentielle des lanthanides du groupe yttrium par rapport aux métaux de valence inférieure et celle du zirconium par rapport au niobium (à l'échelle traceur et en macroconcentration) en utilisant un mélange des acides n-butylphosphoriques, dans un rapport molaire diester/monoester de 4,5/1. Depuis lors, l'extraction des espèces métalliques par les dialcoylphosphates a connu un essor considérable, surtout en ce qui concerne les métaux de la famille des actinides et celle des lanthanides, mais pratiquement toute la classification périodique a été examinée depuis le béryllium (61.7), en passant par le molybdène Mo(VI) (63.3), l'indium (63.11), l'antimoine Sb(III) (65.6) jusqu'au berkélium (57.7) et au californium (63.4)... Deux dialcoylphosphates principalement ont été étudiés : le di-n-butylphosphate (HDBP) et le di-(2-éthylhexyl)-phosphate (HDEHP) et une excellente revue de l'extraction des espèces métalliques par les acides dialcoylphosphoriques a été effectuée par BAES (62.4).

D'autre part, de nombreux auteurs se sont intéressés au traitement des informations que peut fournir l'extraction par solvant des espèces métalliques. Leur exploitation peut renseigner sur la nature du complexe extrait et celle de l'espèce cationique en solution aqueuse. Citons ceux de l'école anglaise avec IRVING, ROSSOTTI et WILLIAMS (49.3 - 55.4), de l'école scandinave avec DYRSSEN, JENSEN, RYDBERG, SILLEN et SULLIVAN (53.1 - 56.8 - 56.9 - 59.1 - 59.2), de l'école russe avec PELBACK et Coll. (65.7) et de l'école tchèque avec KONECNY (65.10). Signalons cependant qu'à notre connaissance personne n'a encore abordé l'étude

L'équipement pour spectrométrie γ , gracieusement mis à notre disposition à l'Institut de Physique Nucléaire de LYON comprend un sélecteur multicanaux (400) Intertechnique SA 40 relié à un cristal NaI(Tl) blindé (1" x 3/4") monté sur une sonde à scintillation Intertechnique S 23 avec préamplificateur transistorisé. Outre la visualisation directe du spectre d'énergie sur un oscilloscope, il est possible d'enregistrer graphiquement ou numériquement celui-ci par simple commutation. Cet ensemble est absolument parfait pour le problème nous concernant : il permet de stocker en mémoire quatre spectres, donc d'évaluer semi-quantitativement le rapport de distribution par superposition des spectres, et de faire le point d'un comptage à chaque instant. Cette grande souplesse de manoeuvre favorise au mieux l'efficacité du travail.

L'échantillon de liquide actif est mis dans un bécher sur le cristal de mesure. Nous avons adopté le bécher en verre pyrex de 25 ml pour un volume de solution de 10 ml après nous être assuré d'un lot de récipients très homogène de par la forme et le calibre, la position du bécher par rapport au centre du cristal étant réglée d'une façon invariable.

Il est important de remarquer que pour ^{95}Zr , les énergies des photons γ caractéristiques sont très voisines et les pics résultant sont confondus en un seul. D'autre part l'énergie des photons γ caractéristique de ^{95}Nb est tellement voisine de celle de ^{95}Zr que les pics correspondant à ^{95}Nb et ^{95}Zr ne formeront qu'un seul et même pic somme. Le seul détail permettant de se rendre compte de la non-unicité du pic est sa forme pseudo-gaussienne. Quant à ^{181}Hf , nous observons en fait le spectre résultant du mélange $^{175}\text{Hf} + ^{181}\text{Hf}$, soit essentiellement trois pics. :

133 keV (de ^{181}Hf), $\sim$ 345 keV (343 keV de $^{175}\text{Hf} + 346$ keV de ^{181}Hf) et 482 keV (de ^{181}Hf).

En fait, pour les mesures nous avons isolé celui situé à 133 keV correspondant à ^{181}Hf .

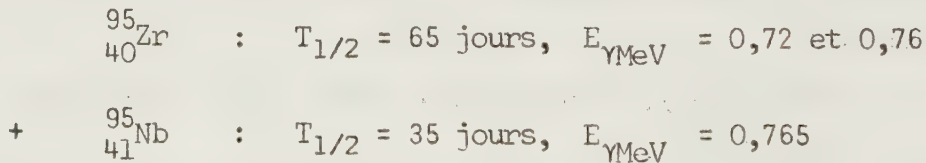
Vu l'unicité du pic γ dû à ^{95}Zr et la faible intensité relative du rayonnement de ^{95}Zr devant celle de $^{175}\text{Hf} + ^{181}\text{Hf}$ - l'important effet Compton de ^{95}Zr ne gênant donc que peu - il serait facile de travailler sur un mélange des 2 isotopes, car le pic à $\sim$ 750 keV de ^{95}Zr serait facilement détachable du bruit

du rapport de distribution. Comme les effets d'absorption des photons γ sont négligeables dans la plupart des liquides, il est possible de mesurer l'activité des diverses phases directement après l'extraction, sans séparation ou traitement ultérieur. Pour déterminer l'activité γ des liquides, un cristal à puits d'iodure de sodium activé au thallium NaI(Tl), couplé avec un compteur à scintillation constitue un outil simple et commode. La solution à mesurer peut être déposée soit dans un container que l'on descend dans le puits, soit dans un petit bécher que l'on dispose sur le cristal. La **spectrométrie γ** offre aussi la possibilité de **mesurer** le rapport de distribution pour plusieurs nuclides émetteurs γ présents ensemble sans procéder à une séparation chimique, à la condition que leurs photons γ présentent des énergies caractéristiques assez différentes.

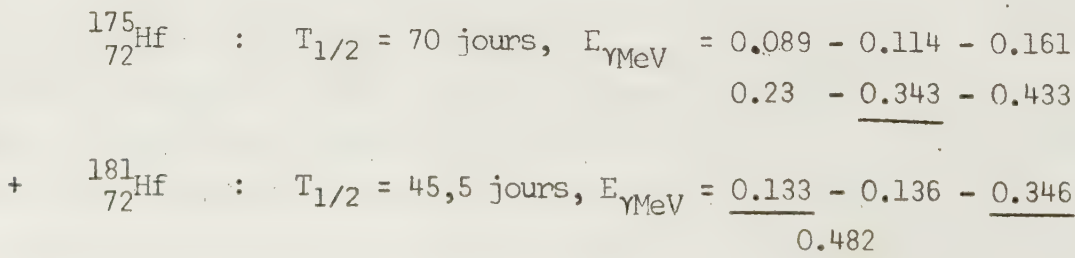
Aussi avons-nous utilisé pour nos mesures les radioisotopes ^{95}Zr et ^{181}Hf , en provenance du Commissariat à l'Energie Atomique. Le zirconium-95, d'activité spécifique élevée : 24 mC/g ou 2,4 mC/ml, nous a été livré en solution nitrique et le hafnium-181, en mélange avec l'isotope ^{175}Hf , d'activité spécifique globale : 10 mC/ml ou 1,4 mC/mg, en solution chlorhydrique. Notons que ^{95}Zr se trouve inévitablement en équilibre avec son isobare ^{95}Nb , qui est le produit direct de filiation également émetteur γ :



La source de zirconium se trouve donc être un mélange de :



Celle de hafnium est un mélange de :



En aucun cas, il n'est possible de séparer en une seule étape le hafnium du zirconium (avec Hf/Zr $\sim$ 2%) par les méthodes extractives, d'où l'utilisation très générale de l'extraction à contre-courant. On situe alors mieux l'intérêt de la méthode chromatographique sur colonne - sur le plan analytique bien entendu - de FRITZ et FRAZEE (65.2) qui permet une séparation quantitative directe, y compris pour un rapport atomique de 1/1 ...

IV. 3.- DETERMINATIONS ANALYTIQUES

Pour examiner la possibilité de séparation par enrichissement du mélange Zr-Hf par extraction au moyen de l'acide dibenzylphosphorique, nous avons procédé à l'étude du comportement de chaque élément vis-à-vis de ce réactif et, dans le but d'assurer à notre travail une base précise, nous avons choisi le domaine des très basses concentrations en espèces métalliques en adoptant les radioisotopes. C'est la technique la plus utilisée pour connaître les données fondamentales relatives à la distribution en vue du développement d'une méthode de séparation. Une série d'extractions réalisée en utilisant les traceurs est d'une mise en oeuvre facile et permet de déterminer les meilleures conditions pour l'extraction d'un élément. Avec la gamme étendue de radioisotopes disponibles il est possible d'étudier la séparation de presque tous les éléments susceptibles de poser un problème analytique. Et celui-ci peut être résolu de façon assez rapide, car les mesures d'activité du traceur à la fois dans les phases aqueuse et organique n'exigent que peu de temps. Enfin la haute sensibilité des méthodes de mesure de radioactivité permet la détermination de concentrations en soluté très faibles dans l'une des phases, suivant que le rapport de distribution après extraction est très important ou très faible.

Si le radioisotope est un émetteur γ - tel est le cas pour la plupart - on utilise avantageusement la technique du comptage liquide pour la détermination

thiocyanate comme l'ont publié SHELTON et Coll. (55.5). Remarquons au passage que les chercheurs de Iowa State College à AMES (Iowa) ont largement contribué à la solution de ce problème, depuis les travaux de PETERSON (53.4) et de COX (54.7).

Sans prétendre dresser un bilan exhaustif des procédés mis au point, mais n'ayant généralement pas dépassé le stade du laboratoire, nous indiquerons encore :

- extraction par solvant :

- séparation de Zr/Hf par extraction avec la thénoyltrifluorocétone (HTTA) (49.1)
- séparation Zr/Hf au moyen de diverses β -dicétones (53.3 - 55.2)
- séparation Zr/Hf en milieu nitrique par extraction dans les acétates d'amyle, de butyle et l'alcool isoamylique (61.10)
- séparation de thiocyanates de Zr et Hf dans l'hexone (64.6) et dans le diisoamylméthylphosphonate (65.11)

- Echange d'ions :

Différentes méthodes ont été proposées, dont celles de LARSEN et WANG (54.6), de TREMILLON et Coll. (61.2), de RYABCHIKOV et BUKHTIAROV (64.7)

- Chromatographie :

- sur papier selon KEMBER et WELLS (52.1), GORSKI et MOSZCZYNSKI (60.4), LAUER et Coll. (64.4)
- sur colonne selon FRITZ et FRAZEE (65.2)

Ajoutons également les méthodes d'extraction préconisées dans le cas du zirconium seulement (en fait il peut s'agir de zirconium avec une faible teneur en hafnium ou bien de ^{95}Zr résultant de la fission de l'uranium) :

- avec le tributylphosphate (TBP) par LEVITT et FREUND (56.5), ALCOCK et Coll. (57.5)
- avec le thénoyltrifluoroacétone (HTTA) par MOORE (56.3)
- avec divers organophosphorés par UMEZAWA et HARA (61.1)
- avec les acides gras par KYRS et JEDINAKOVA (65.4)
- avec l'oxyde de mésityle par KHOPKAR et DHARA (65.1)

2°/ - Leurs propriétés chimiques sont très voisines - groupe IV a de la classification périodique -

3°/ - Malgré des poids atomiques très différents : Zr = 91,22 et Hf = 178,49, leurs rayons atomique et ionique sont pratiquement identiques :

$$r_{\text{Zr}} = 1,452 \text{ \AA} \text{ et } r_{\text{Hf}} = 1,442 \text{ \AA} , \quad r_{\text{Zr}^{4+}} = 0,74 \text{ \AA} \text{ et } r_{\text{Hf}^{4+}} = 0,75 \text{ \AA}$$

On comprend qu'il soit difficile de séparer le hafnium du zirconium. On sait seulement que l'oxyde de hafnium HfO_2 est plus basique que celui du zirconium ZrO_2 et que les sels correspondants ont des solubilités légèrement différentes. Or nous avons vu que leur principale application était dans des réacteurs nucléaires et le zirconium de pureté nucléaire doit avoir une teneur en hafnium inférieure à 100 p.p.m (0,01 %), sans quoi sa section efficace se trouve notablement accrue.

On a appliqué toutes les méthodes de séparation connues pour réaliser cette séparation : cristallisation fractionnée, précipitation fractionnée, distillation, échange d'ion et extraction par solvant. Ce sont d'ailleurs les méthodes basées sur l'extraction par solvant qui ont été retenues dans l'industrie.

IV. 2.- RAPPEL DE QUELQUES PROCÉDES DE SEPARATION APPLIQUES AU SYSTEME Zr - Hf

Il convient, entre autre , de citer les procédés de séparation basés sur l'extraction par le tri-n-butylphosphate (TBP) :

- celui de HURE et SAINT-JAMES (56.7)
- celui de COX, PETERSON et BEYER (58.3)

dont les performances les ont amenés au stade industriel.

Il faut aussi mentionner le très brillant procédé mis au point à Oak Ridge, consistant en une extraction par la méthylisobutylcétone de Zr et Hf en milieu

dans lequel le métal est engagé à sa coordinence maximum pour un degré d'oxydation donné.

Notre propos a été d'étudier les propriétés extractrices de l'acide dibenzylphosphorique vis-à-vis du zirconium et du hafnium en solution aqueuse afin d'en déduire une possibilité d'enrichissement ou de séparation et d'en comparer l'intérêt en face des procédés déjà connus. Notre choix du système zirconium-hafnium a été arrêté compte tenu de l'intérêt de la question d'un point de vue analytique, et aussi d'un point de vue économique.

De nombreux efforts de recherche ont convergé sur ce système particulier, et par les voies les plus variées, car ces deux métaux sont d'un intérêt remarquable dans la technologie actuelle. Le zirconium est un matériau important dans la construction des réacteurs nucléaires (gainage des barres d'uranium), par suite de sa bonne résistance à la corrosion, de ses propriétés mécaniques intéressantes et surtout lorsqu'il est très pur, de sa très faible absorption neutronique. Pureté $\geq 99,99\%$: $\sigma_{\text{neutron thermique}} = 0,18 \text{ barn}$.

D'autres applications lorsqu'il est pur ou allié en font également un matériau de choix, notamment dans le domaine des supraconducteurs.

Quant au hafnium, bien qu'étant un sous-produit de la purification du zirconium, bien plus rare et d'un prix de revient très élevé, il a également trouvé une application dans la technologie nucléaire sous forme de barreaux servant à modérer un flux neutronique : conséquence directe de sa section efficace aux neutrons thermiques anormalement élevée $\sigma = 115 \text{ barns}$. En lui-même, il constitue un matériau d'une très haute résistance thermique, ce qui lui vaut un nouveau débouché dans la technique spatiale.

Avec leurs dérivés : oxydes, carbures, nitrures, ces deux métaux fournissent une gamme de matériaux réfractaires de choix - le carbure de hafnium HfC étant le composé minéral au plus haut point de fusion connu. ($F = 3890^\circ \text{ C}$).

Sachant que :

1°/ - ces deux métaux se rencontrent très généralement associés dans ne nombreux minerais de zirconium - les teneurs en hafnium par rapport au zirconium variant de 1 à 3%.

lique s'écrit :

$$q = \frac{(M(A_2H)_Z \text{ org})}{(M^{Z+}_{aq})}$$

et la constante d'équilibre Z_K de la réaction :

$$Z_K = q \cdot \left[\frac{(H^+)_{aq}}{(H_2A_2)_{org}} \right]^Z$$

soit :

$$q = Z_K \cdot \left[\frac{(H_2A_2)_{org}}{(H^+)_{aq}} \right]^Z$$

Ainsi pour une série d'extraction à $(HA) = \text{constante}$, la variation de q en fonction de (H^+) fait apparaître :

$$\left[\frac{\delta \log q}{\delta \log(H^+)} \right]_{(HA)} = -Z \quad (14)$$

et pour une série d'extraction à $(H^+) = \text{constante}$, la variation de q en fonction de (HA) fait apparaître :

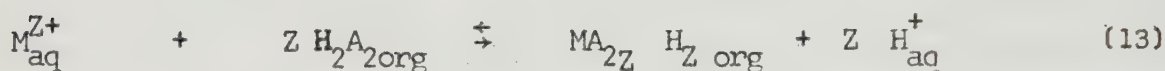
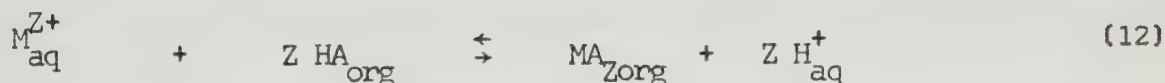
$$\left[\frac{\delta \log q}{\delta \log(H_2A_2)} \right]_{(H^+)} = +Z \quad (15)$$

L'équation (14) est intéressante pour connaître la charge de l'espèce ionique sous laquelle le métal se trouve en solution aqueuse : les variations de pente de la courbe $\log q = f(\log(H^+))$ pouvant indiquer soit l'existence simultanée d'ions de charge différente, soit le domaine d'existence de chaque ion seul. Cette propriété peut permettre une approche dans la connaissance des phénomènes d'hydrolyse ou de polynucléation.

L'équation (15) permet de trancher sans ambiguïté entre un complexe contenant l'espèce ionique présente à l'acidité considérée (comme on peut le savoir par (14)) - notamment dans le cas d'une forme hydrolysée - ou un complexe

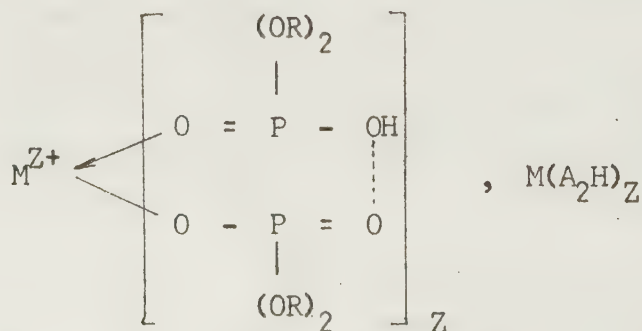
théorique dans le cas particulier des dialcoylphosphates dont on sait qu'ils existent en milieu organique sous forme de dimères, et pas seulement sous forme de monomères... Reconnaissons en fait que le problème est bien complexe - aussi devrons-nous nous satisfaire d'une exploitation dans la limite des possibilités.

Nous adopterons comme base de travail les hypothèses communément admises au sujet du mécanisme de l'extraction par les dialcoylphosphates et représentées par les équations suivantes :



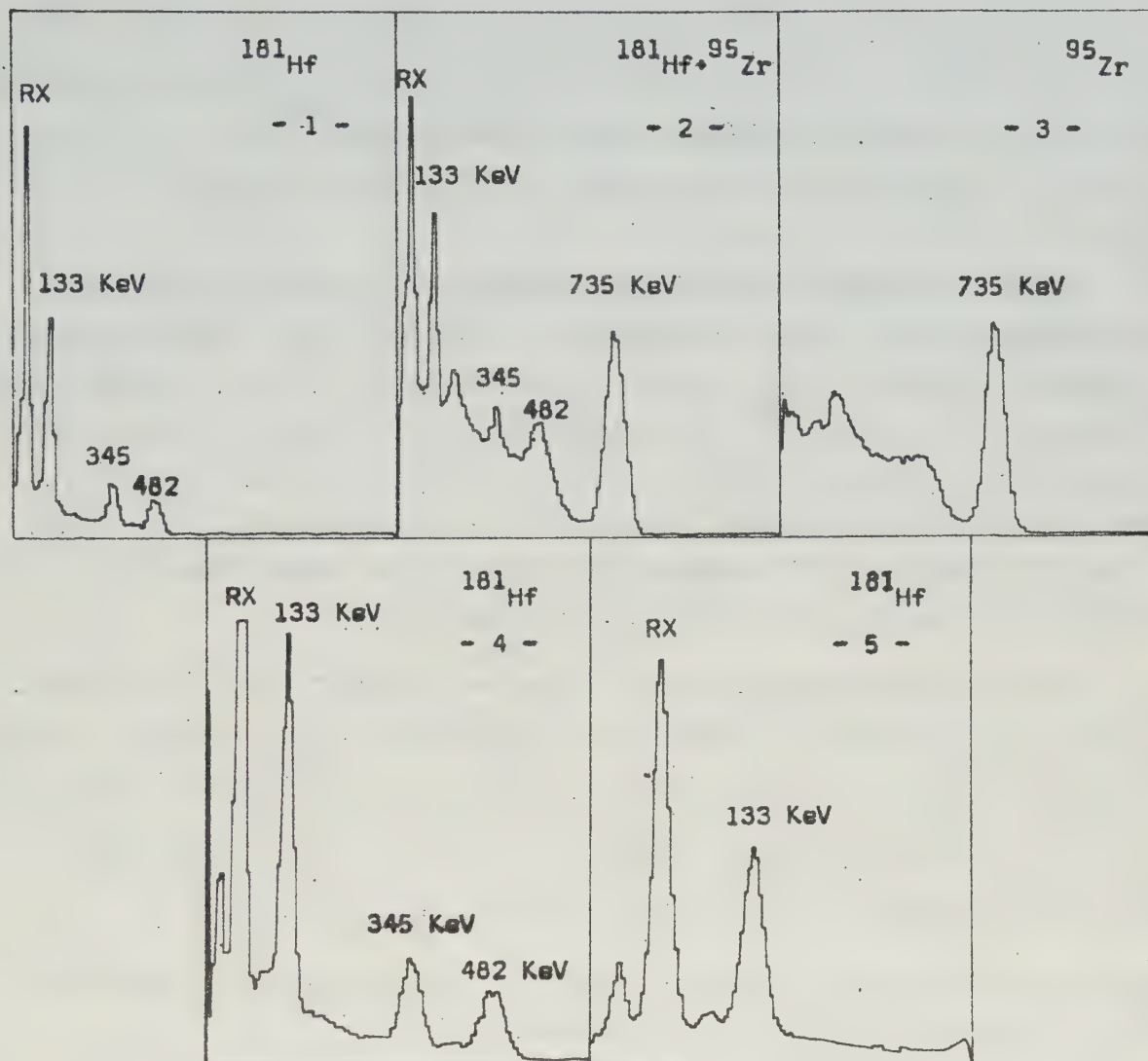
L'équation (12) ne traduit qu'imparfaitement le phénomène d'extraction. Par contre, l'équation (13) est une meilleure image de celui-ci dans le domaine des basses concentrations en M^{Z+} et HA. Dans le domaine des concentrations plus élevées, il peut apparaître des complexes d'extraction supplémentaires, souvent polynucléaires et pouvant contenir de l'eau et des solutés aqueux (acide minéral, sel ...). On peut donc prévoir un domaine où n'interviendra qu'un nombre limité de paramètres et l'étude sera alors relativement simple. Sinon, il faut en quelque sorte se limiter à une interprétation "qualitative" du résultat où il n'est guère possible de dépasser le cadre des supputations.

Le complexe $MA_2 Z H_Z$ extrait dans la phase organique suggère une structure chélate simple où sont respectées la coordination du métal (2_Z) et la forme cyclique attribuée à l'anion dimère



En considérant l'équation (13), le rapport de distribution q de l'espèce métal-

de fond. Nous donnons ci-dessous (figure 42) les spectres γ caractéristiques de chaque radioisotope et celui obtenu sur un mélange.



- Figure 42 -

- | | | |
|---|---|-----------------|
| ① | Spectre γ de ^{181}Hf | Ampli 1/16, 0,7 |
| ② | " de $^{181}\text{Hf} + ^{95}\text{Zr}$ | " |
| ③ | " de ^{95}Zr | " |
| ④ | " de ^{181}Hf | Ampli 1/8, 0,7 |
| ⑤ | " de ^{181}Hf | Ampli 1/4, 0,7 |

IV. 4.- PURIFICATION DU RADIOISOTOPE ^{95}Zr

Divers traitements mathématiques basés sur l'analyse de la forme pseudo-gaussienne du pic somme correspondant au mélange $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$ ont été proposés récemment par SEYB (63.5), DUKES et Coll. (65.13), P. et G. SIMONET (65.12) pour déterminer la teneur en ^{95}Zr du mélange. La mise en oeuvre de tels moyens exige cependant une longue préparation et un fort équipement en calculateur. D'autres auteurs ont même proposé d'utiliser ^{97}Zr de préférence à ^{95}Zr (65.8) ^{97}Zr n'est qu'un émetteur β^- , cependant sa période relativement brève ($T_{1/2} = 17$ heures) impose de travailler au voisinage d'un réacteur...

Aussi en sommes-nous resté à ^{95}Zr en le purifiant par voie chimique. Cette étape de purification du traceur est indispensable, car le niobium (groupe Va) n'a pas du tout les mêmes propriétés chimiques que le zirconium (groupe IVa) et sa présence rendrait sans signification les valeurs du rapport de distribution q mesurées pour Zr (IV). Diverses méthodes de purification, en général par extraction liquide-liquide, ont été mise au point à l'échelle traceur :

- SCADDEN et BALLOU (53.2) extraient ^{95}Zr par l'acide di-n-butylphosphorique (HDBP) en solution dans l'éther n-butylque.
- UMEZAWA et HARA (60.2) l'extraient avec l'oxyde de tributylphosphine (TBPO) en solution dans le tétrachlorure de carbone.
- KYRS (64.5) par une solution benzénique d'acides gras en présence d'eau oxygénée.

Nous avons choisi le premier procédé dont la validité est attestée par le grand nombre d'utilisateurs.

Mode opératoire

0,3 - 0,4 ml de la solution stock de ^{95}Zr sont dilués dans 10 ml d'une solution aqueuse de HNO_3 N et $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,004 M, et mis en contact avec 10 ml d'une solution 0,06 M de HDBP pur dans l'éther n-butylique. Après une vive agitation de 5 minutes, la phase aqueuse est écartée après décantation et la phase organique lavée avec 2 x 10 ml d'eau pure, sans laisser en contact trop longtemps. ^{95}Zr complexé dans la phase organique est remis en solution aqueuse en traitant par 10 ml d'une solution de HF 4N. La solution fluorhydrique est recueillie dans une capsule de platine, puis évaporée à sec. Il convient alors d'éliminer les ions fluorure qui complexent fortement Zr(IV) . Pour cela, nous avons traité plusieurs fois le résidu par HNO_3 concentré en évaporant à sec chaque fois avant de mettre finalement le traceur en solution dans HNO_3 2N. Dans ces conditions, il a été montré (53.2) que la teneur en niobium souillant le zirconium est inférieure à 1%. D'ailleurs, l'efficacité de la purification peut être testée par spectrométrie γ comme le montre la figure 43.

Le pic γ correspondant à ^{95}Zr est légèrement déplacé vers les basses énergies par rapport au pic somme de ^{95}Zr et ^{95}Nb . Si le maximum du pic correspondant au mélange a une énergie de ~ 760 keV (entre le 59ème et le 60ème canal), le maximum du pic de ^{95}Zr se situant au 58ème canal correspond à ~ 753 keV, soit l'énergie moyenne entre les énergies de 720 et 750 keV caractéristiques des photons γ de ^{95}Zr .

Le délai maximum d'utilisation d'un tel échantillon de ^{95}Zr purifié est d'environ 48 heures : dans ces conditions, il n'y a pas à tenir compte du faible pourcentage de ^{95}Nb apparu. Nous l'avons utilisé couramment dans les 24 heures, temps de comptages compris.

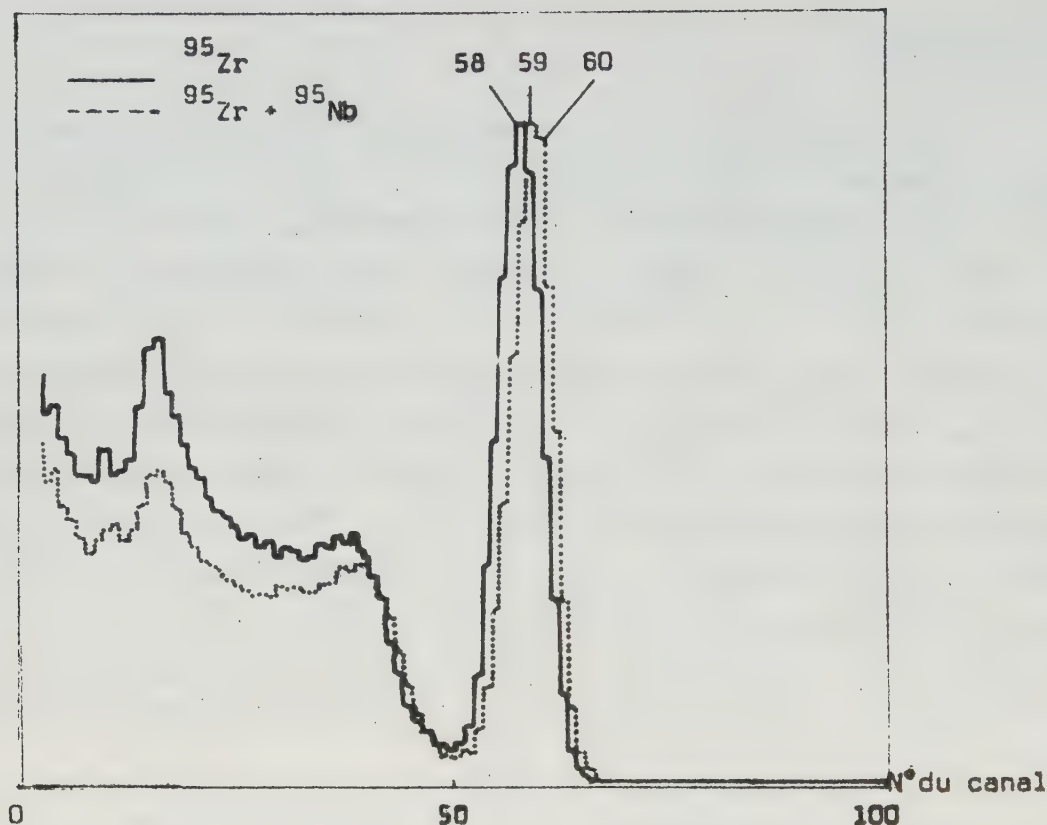


Figure 43 - Spectres γ de ^{95}Zr et $^{95}\text{Zr} + ^{95}\text{Nb}$

IV. 5.- DETAILS OPERATOIRES

Les équilibres phase aqueuse - phase organique ont été réalisés à 25° C dans le même thermostat qui a servi à l'étude de l'acide dibenzylphosphorique (cf. § III.2.4), les phases aqueuse et organique ayant un volume égal :

$$V_{\text{org}} = V_{\text{aq}} = 20 \text{ ml}$$

Nous avons adopté le processus suivant :

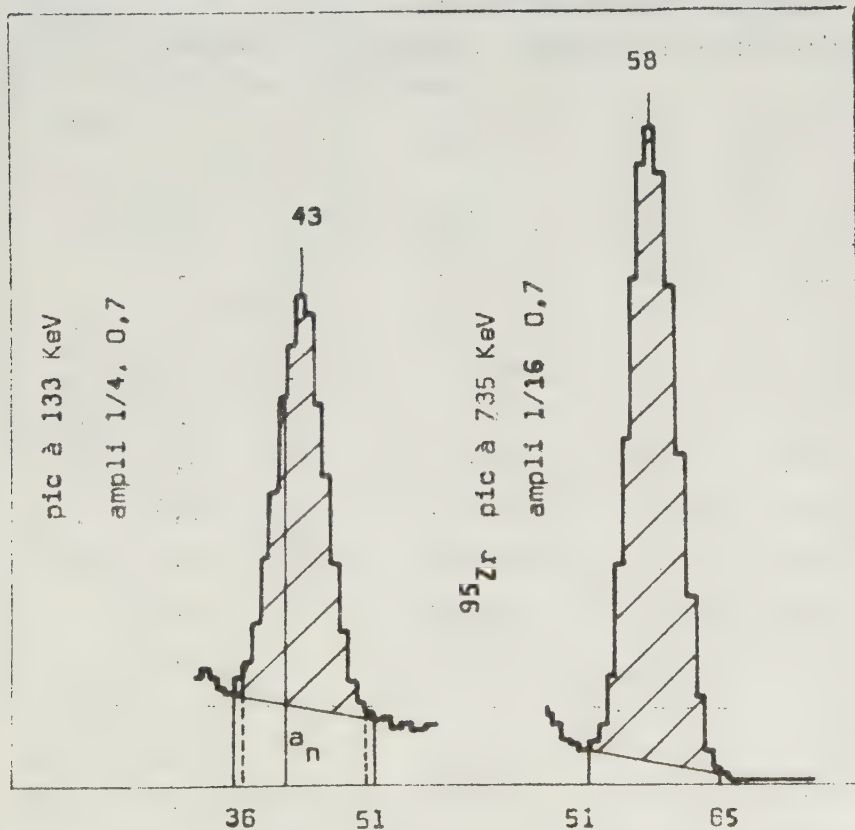
- préparation de la phase aqueuse : 20 ml d'une solution acide (HCl , HNO_3 ou

HClO₄) et introduction du traceur, soit 0,02 ml de la solution stock diluée au 1/100^{ème} pour le hafnium ou ~ 0,4 ml de la solution obtenue après purification (cf. § IV.4) pour le zirconium.

- puis addition de la phase organique et agitation.

Pour des raisons de commodité, nous avons adopté des durées d'agitation variant entre 4 et 8 heures.

Notons que pour la détermination quantitative de l'activité, nous avons le choix entre l'intégration sur l'enregistrement graphique du pic γ choisi pour la mesure ou l'intégration sur son enregistrement numérique. Nous avons opté pour cette dernière méthode. Nous voyons (figure 44) qu'un pic γ a une certaine largeur à la base : il importe d'utiliser toujours les mêmes bornes qui donneront la valeur du bruit de fond à soustraire au pic. Connaissant le nombre d'impulsions a_n dans chaque canal, il suffit pour avoir les activités A d'effectuer les opérations suivantes :



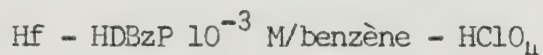
$$A_{Zr} = \sum_{n=51}^{65} a_n - \frac{1}{2} \cdot 15 (a_{50} + a_{66})$$

$$A_{Hf} = \sum_{n=36}^{51} a_n - \frac{1}{2} \cdot 17 (a_{35} + a_{52})$$

Figure 44 - Exploitation des pics γ de ⁹⁵Zr et ¹⁸¹Hf

IV. 6.- CHOIX DU SOLVANT PORTEUR DE HDBzP

Pensant que le choix du solvant devait être en accord avec ceux utilisés pour l'étude de la distribution de l'acide dibenzylphosphorique nous avons essayé le toluène, le tétrachlorure de carbone et le benzène. Nous savons en effet que l'acide se trouve principalement sous forme de dimère dans les solvants non polaires surtout aux acidités élevées (cf. III.5). Cependant, dans chaque cas nous sommes arrivé à des résultats curieux. Le hafnium se prêtant plus facilement aux essais préliminaires, nous donnons ci-dessous les résultats s'y rapportant, le solvant porteur étant le benzène, la phase aqueuse contenant de l'acide perchlorique :



(o) et (a) indiquant les activités dans les phases organique et aqueuse.

(H ⁺)	o	t' _o	a	t' _a	$\Sigma_{\text{n cpm}}$	q	E%	perte
1,00	107 462	1	707	15	107 509	2286	> 99,9	n = 107 968 cpm
1,50	106 744	1	2151	15	106 887	746	99,9	
2,02	112 098	1	1937	15	112 227	868	99,9	
2,40	103 885	1	1235	10	104 008	844	99,9	
2,87	109 040	1	2282	10	109 268	478	99,8	
3,55	109 465	1	3442	10	109 809	318	99,7	
3,92	109 553	1	5509	10	110 104	198	99,5	
4,5	108 358	1	6284	10	108 986	172	99,4	
5,0	103 565	1	3674	10	103 932	282	99,6	
5,5	106 635	1	3149	10	106 950	338	99,7	
6,0	76 836	1	4653	10	77 301	165	99,4	~ 28%
6,5	5 487	1	4658	1	10 145	1,18	54,0	~ 91%
7,0	98	10	2938	1	2948	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,33	~ 97%
7,6	69	10	1493	1	1500	$4,6 \cdot 10^{-3}$	0,46	~ 99%

Jusqu'à $(H^+) = 5,5$, nous observons pratiquement une extraction totale de Hf dans la phase organique et le bilan d'activité globale sur les deux phases Zn est sensiblement constant, compte tenu de l'imprécision sur la mesure du volume de traceur injecté dans la phase aqueuse. Pour $(H^+) > 5,5$, non seulement le pourcentage d'extraction E diminue très rapidement, mais encore le bilan d'activité fait apparaître une grande lacune : une quantité importante de hafnium engagé ne se retrouve pas dans les mesures. Nous n'avons pas élucidé ce phénomène, d'autant plus qu'à l'échelle traceur rien n'est décelable à l'oeil. Nous pensons cependant qu'il pourrait bien se former une espèce complexe contenant l'anion ClO_4^- , voire même $HClO_4$, insoluble dans la phase organique et constituant une "troisième phase". Nous n'en voulons pour preuve que le fait suivant : les mesures d'activité sur la phase organique prélevée sans précaution sont incohérentes sur un même essai ; elles le deviennent après une simple filtration sur papier, mais l'activité de la phase liquide se trouve en général très fortement réduite. Cette troisième phase de nature indéfinie se trouverait donc en suspension dans la phase organique.

Cette remarque valable pour le benzène le serait de la même façon pour le tétrachlorure de carbone ou le toluène, à la différence que l'apparition du phénomène est fonction de la nature de l'acide minéral et de l'acidité.

Ces observations nous ont conduit à rechercher un solvant organique doué d'un fort pouvoir "solvant" vis-à-vis des dérivés minéraux. Nous avons choisi la méthylisobutylcétone (hexone). Toutefois sa solubilité devenant très importante aux acidités élevées (solubilité totale v/v dans un acide 4 N), il n'est pas possible d'utiliser ce solvant pur. Pour annuler cet effet, nous l'avons dilué avec du benzène, pour aboutir au solvant mixte

benzène - hexone : 50/50 (v/v)

qui a l'avantage de ne pas donner d'émulsion et de décanter rapidement ($d \sim 0,85$)

Nous avons utilisé du benzène p.a. (Merck) et de l'hexone distillée. Et à partir de ce moment, nous n'avons plus observé de phénomène parasite gênant et nous avons pu mener à bien nos essais sur le hafnium et le zirconium.

IV. 7.- R E S U L T A T S

IV.7.1.- ETUDE DE L'EXTRACTION POUR DES ACIDITES VARIABLES ET EN FONCTION DE LA NATURE DE L'ACIDE MINERAL

Nous avons étudié l'influence de la nature de la phase aqueuse en opérant en milieu nitrique, chlorhydrique ou perchlorique pour une concentration constante (10^{-3} M) en acide dibenzylphosphorique dans la phase organique. Les résultats apparaissent dans les tableaux ci-après et nous traduisons (figure 45) les résultats expérimentaux sous formes des courbes $\log q = f(\log (H^+))$

HAFNIUM

HDBzP 10^{-3} M dans benzène-hexone (50/50)

$$V_{aq} = V_{org}$$

	(H^+)	o	t' _o	a	t' _a	q	E%
Acide nitrique	0,952	67 228	1	22 773	1	2,952	74,6
	1,52	20 880	1	54 398	1	0,383	27,6
	2,065	7 088	1	68 557	1	0,1033	9,3
	2,58	7 108	2	81 779	1	0,0434	4,16
	3,165	8 102	5	82 894	1	0,0195	1,91
	3,67	5 002	5	97 169	1	0,0103	1,02
	4,23	6 210	10	81 830	1	0,0074	0,73
Acide chl rhydrique	0,972	75 589	1	15 147	1	4,99	83,3
	1,525	51 775	1	36 530	1	1,417	58,6
	1,97	35 073	1	53 856	1	0,651	39,4
	2,53	22 189	1	66 856	1	0,331	24,8
	3,07	15 573	1	67 093	1	0,232	18,8
	3,48	12 585	1	71 736	1	0,175	14,8
	4,02	11 943	1	81 703	1	0,146	12,7
Acide perchlorique	1,005	101 868	1	13 706	1	7,43	88,1
	1,505	75 586	1	35 198	1	2,147	68,2
	2,025	50 165	1	60 506	1	0,829	45,3
	2,40	30 406	1	75 921	1	0,400	28,6
	2,875	19 062	2	94 403	1	0,1005	9,13
	3,55	5 862	10	99 169	1	0,0059	0,58
	3,925	4 508	10	106 002	1	0,0042	0,42

ZIRCONIUM

HDBzP 10^{-3} M benzène-hexone (50/50)

$$V_{aq} = V_{org}$$

	(H ⁺)	o	t' _o	a	t' _a	n	E%
Acide nitrique	0,952	46 993	5	45 660	5	1,008	50,1
	1,52	37 528	5	60 051	5	0,624	38,4
	2,065	30 266	5	62 776	5	0,482	32,5
	2,58	26 983	5	68 563	5	0,393	28,2
	3,165	25 990	5	69 493	5	0,373	27,2
	3,67	26 113	5	72 039	5	0,362	26,5
	4,23	28 093	5	71 845	5	0,391	28,1
Acide chlorhydrique	0,972	20 787	5	28 092	5	0,74	42,5
	1,525	12 451	5	37 727	5	0,33	24,8
	1,97	8 243	5	40 404	5	0,204	16,9
	2,53	4 926	5	44 799	5	0,110	9,9
	3,07	4 128	5	45 642	5	0,0904	8,3
	3,48	4 101	5	65 773	5	0,0623	5,8
	4,02	5 101	5	94 169	5	0,0541	5,1
Acide perchlorique	1,005	56 955	5	84 189	5	0,676	40,3
	1,505	41 798	5	111 795	5	0,374	27,2
	2,025	17 991	5	120 852	5	0,149	12,9
	2,40	14 715	5	135 607	5	0,108	9,7
	2,875	6 925	5	141 685	5	0,0489	4,66
	3,55	4 769	10	145 883	5	0,0163	1,60
	3,925	3 424	10	153 813	5	0,0111	1,1

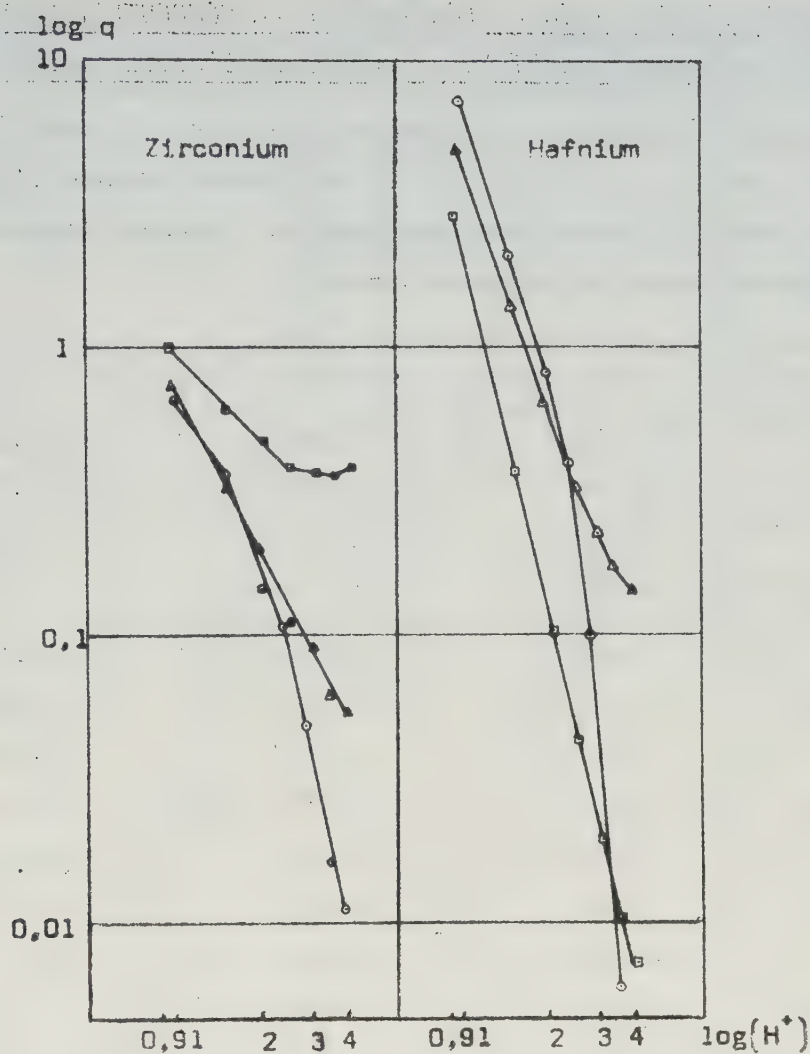


Figure 45 - Variation du rapport de distribution q en fonction de l'acidité :

- $\square$ en milieu nitrique
- Δ en milieu chlorhydrique
- $\circ$ en milieu perchlorique

IV.7.2.- ETUDE DE L'EXTRACTION EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE
DIBENZYLPHOSPHORIQUE ET DE LA NATURE DE L'ACIDE MINERAL

En fixant l'acidité de la phase minérale dans la zone intéressante d'après les courbes $\log q = f(\log [H^+])$, nous avons examiné l'influence de la concentration en acide dibenzylphosphorique dans la phase organique. Les résultats sont regroupés dans les tableaux ci-après :

		(HA)	o	t' _o	a	t' _a	q	E%
HNO_3 (H^+) = 1,605	Hf	10^{-4}	479	20	76 546	1	$3,13.10^{-4}$	$3,12.10^{-2}$
		3.10^{-4}	1 104	5	82 241	1	$2,68.10^{-3}$	0,267
		10^{-3}	25 212	1	59 692	1	0,422	29,67
		3.10^{-3}	90 612	1	13 039	10	69	98,6
	Zr	10^{-4}	1 908	30	25 826	1	$2,46.10^{-3}$	0,245
		3.10^{-4}	7 925	5	23 900	1	$6,63.10^{-2}$	6,22
		10^{-3}	10 858	1	15 437	1	0,703	41,2
		3.10^{-3}	21 783	1	20 785	5	5,24	83,9
HCl (H^+) = 1,55	Hf	10^{-4}	267	20	71 605	1	$1,86.10^{-4}$	$1,85.10^{-2}$
		3.10^{-4}	1 288	5	74 427	1	$3,47.10^{-3}$	0,346
		10^{-3}	46 094	1	35 981	1	1,28	56,1
		3.10^{-3}	73 479	1	3 389	10	216	99,5
	Zr	10^{-4}	248	30	25 677	1	$3,23.10^{-4}$	$3,23.10^{-2}$
		3.10^{-4}	1 217	20	24 939	1	$2,44.10^{-3}$	0,243
		10^{-3}	22 849	5	20 435	1	0,223	18,23
		3.10^{-3}	20 241	1	31 530	5	3,21	76,2
$HClO_4$ (H^+) = 1,43	Hf	10^{-4}	1 131	60	78 396	1	$2,4.10^{-4}$	$2,4.10^{-2}$
		3.10^{-4}	13 227	5	67 031	1	$3,94.10^{-2}$	3,80
		10^{-3}	58 300	1	18 309	1	3,18	76,0
		3.10^{-3}	89 914	1	3 078	20	584	99,8
	Zr	10^{-4}	1 946	60	25 228	1	$1,28.10^{-3}$	0,127
		3.10^{-4}	4 768	10	24 471	1	$1,95.10^{-2}$	1,91
		10^{-3}	11 309	2	14 645	1	0,386	27,85
		3.10^{-3}	19 185	1	1 558	5	6,15	86,0

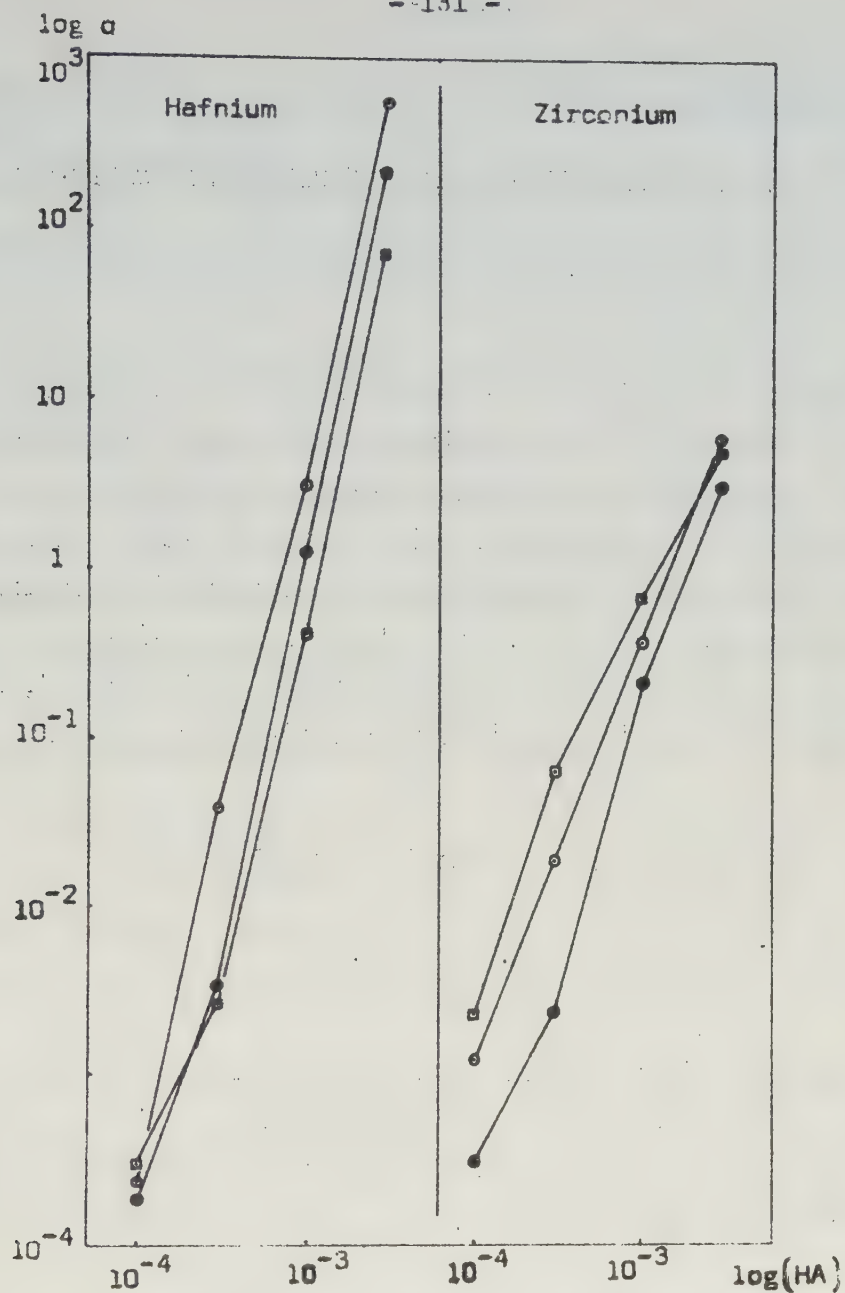
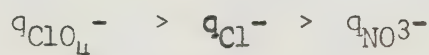


Figure 46 - Variation du coefficient de distribution q en
 fonction de la concentration en acide dibenzylphosphorique
 en milieu perchlorique
 en milieu chlorhydrique
 en milieu nitrique

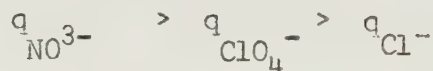
IV. 8.- INTERPRETATION DES RESULTATS ET PREVISIONS

En examinant les familles de courbes $\log q = f(\log(H^+))$ (figure 45) et $\log q = f(\log(HA))$ (figure 46), il apparait une assez nette différence entre zirconium et hafnium : décalage plus ou moins important des courbes $\log q = f(\log(H^+))$ en milieu chlorhydrique et perchlorique, mais par contre aucune analogie en milieu nitrique. Il faut noter dans ce cas le rapport de distribution sensiblement constant pour le zirconium pour $(H^+) \geq 2,5$. S'il n'est guère possible de faire une observation précise sur la figure 45 où les courbes sont "emmêlées", il faut remarquer sur la figure 46 que l'extractibilité relative augmente dans l'ordre suivant :

pour Hf

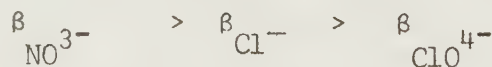


pour Zr

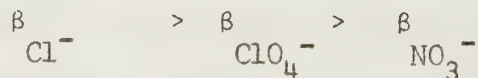


Toutefois cette remarque n'est valable que pour des acidités voisines de 1,5 N et si l'on admet que les espèces extraites ne contiennent pas d'anion minéral, on peut tirer des enseignements sur le pouvoir complexant β relatif de chacun des anions vis-à-vis de Hf ou de Zr :

pour Hf



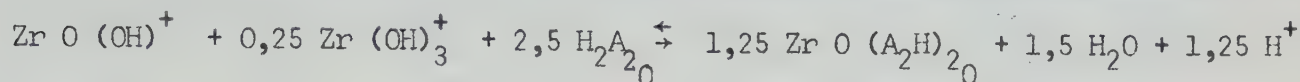
pour Zr



Dans le cas bien précis du zirconium à une acidité de 1,43 N en milieu perchlorique, nous avons :

$$\frac{\delta \log q}{\delta \log (H^+)} = -1,25 \quad \text{et} \quad \frac{\delta \log q}{\delta \log (HA)} = + 2,5$$

Ces valeurs pourraient s'interpréter en admettant l'équation d'échange suivante :



Ainsi dans l'espèce complexe extraite apparaîtrait l'ion zirconyle Zr O^{2+} et non l'ion Zr^{4+} , ce qui peut se concevoir vu la faible acidité du milieu.

Poursuivant le même raisonnement, en milieu nitrique pour une acidité de 1,605 N, on a :

$$\frac{\delta \log q}{\delta \log (\text{H}^+)} = -1 \quad \text{et} \quad \frac{\delta \log q}{\delta \log (\text{HA})} = +2$$

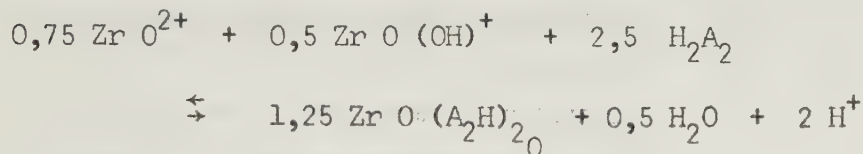
ce qui correspondrait à l'équation d'échange :



Et en milieu chlorhydrique pour $(\text{H}^+) = 1,55$, vu que :

$$\frac{\delta \log q}{\delta \log (\text{H}^+)} = -2 \quad \text{et} \quad \frac{\delta \log q}{\delta \log (\text{HA})} = +2,5$$

on pourrait admettre l'équation :



Cependant il n'est pas possible d'affirmer que les formes ioniques hydrolysées supposées existent réellement et on peut encore moins se prononcer sur leur répartition.

Il faut considérer ces équilibres comme des hypothèses, basées sur les résultats d'interprétation des courbes. Une étude approfondie des complexes formés est nécessaire pour les prouver.

Il apparaît que l'exploitation sur le plan théorique des résultats concernant le zirconium et le hafnium est très difficile, alors qu'elle était relativement aisée pour les terres rares (57.6 - 57.9 - 60.12) ou le thorium (60.11) par exemple. Nous en resterons à une appréciation plus qualitative du résultat en étudiant la variation du rapport $\alpha = q_{\text{Zr}}/q_{\text{Hf}}$, qui mesure le facteur d'enrichissement du zirconium par rapport au hafnium.

- En milieu nitrique nous avons :

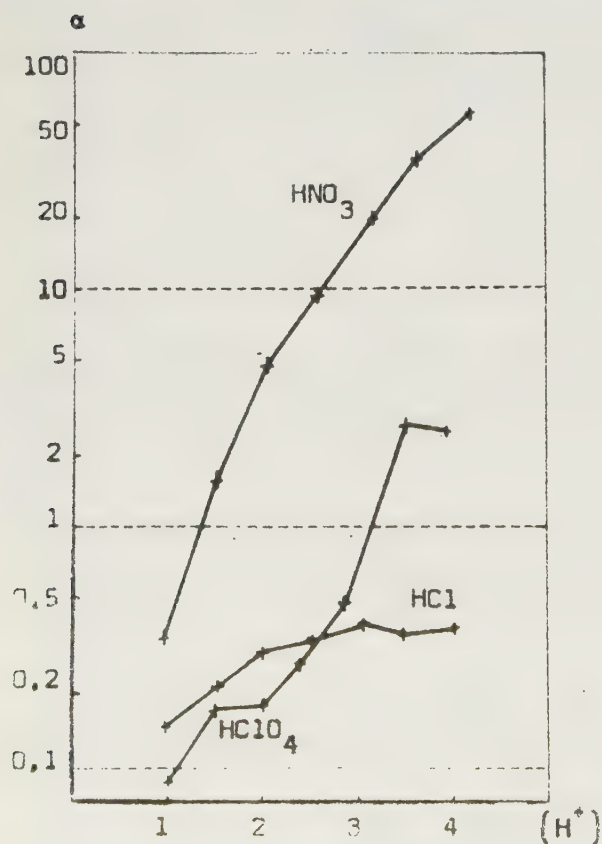
(H^+)	0,952	1,52	2,065	2,58	3,165	3,67	4,23
α	0,34	1,63	4,66	9,05	19,1	35,1	52,8

- En milieu chlorhydrique :

(H^+)	0,972	1,525	1,97	2,53	3,07	3,48	4,02
α	0,148	0,232	0,313	0,332	0,389	0,356	0,37

- En milieu perchlorique :

(H^+)	1,005	1,505	2,025	2,40	2,875	3,55	3,92
α	0,091	0,174	0,180	0,27	0,486	2,76	2,64



Nous avons reporté dans la figure 47 les courbes $\log \alpha = f((H^+))$. Nous constatons que le zirconium est extrait préférentiellement au hafnium en milieu nitrique (pour $(H^+) > 1,4$), l'enrichissement croissant avec l'acidité. Par contre, en milieu chlorhydrique de façon constante et à un moindre degré en milieu perchlorique, c'est l'inverse qui se produit.

Figure 47 - facteur d'enrichissement α en fonction de l'acidité.

En considérant les courbes d'extraction exprimée en pourcentage pour un même milieu (figures 48, 49 et 50),

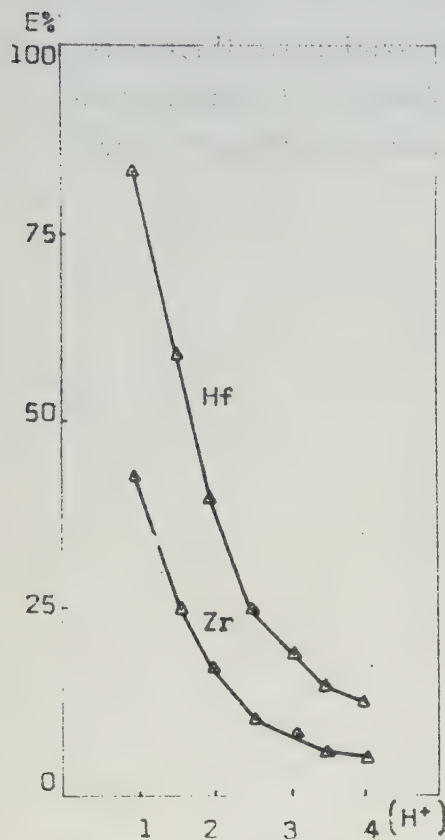


Fig. 48

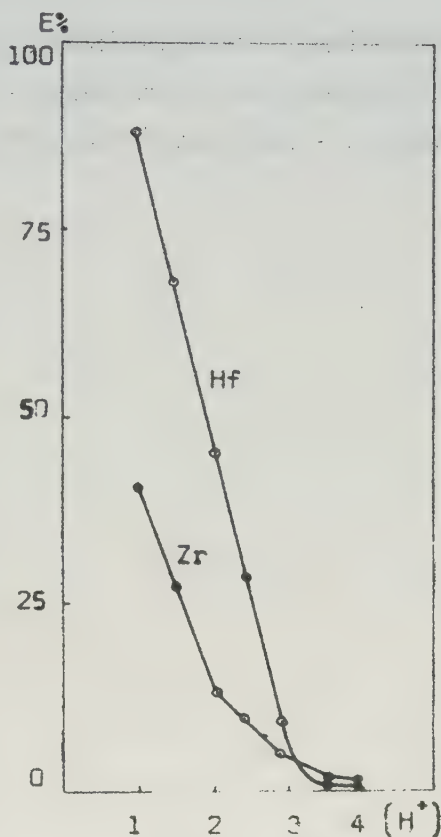


Fig. 49

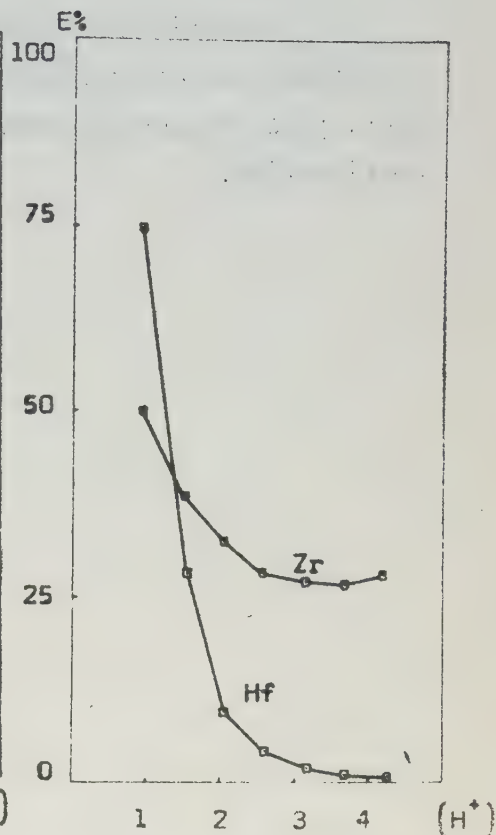


Fig. 50

Extraction du zirconium et du hafnium

- en milieu chlorhydrique (fig. 48)
- en milieu perchlorique (fig. 49)
- en milieu nitrique (fig. 50)

nous pouvons estimer qu'en milieu nitrique, pour (H^+) compris entre 2,5 et 4, il y a de 27 à 28% de zirconium extrait. Un tel rendement peut être considéré comme faible. Cependant, sur la base d'un zirconium à 2% de hafnium et sachant que $\alpha \sim 30$ pour $(H^+) = 3,5$, la teneur en hafnium dans le zirconium extrait serait déjà inférieure à 0,1% après une seule extraction. Au

bout de deux extractions discontinues, on atteindrait la pureté nucléaire pour le zirconium ...

En dépit de ces précisions très optimistes, il conviendra d'attendre que la méthode ait été testée réellement sur un mélange - d'abord à l'échelle traceur, puis en macroconcentration - pour savoir si nos résultats trouvent leur confirmation.

CONCLUSIONS GENERALES

L'ensemble de notre travail a été consacré à l'acide dibenzylphosphorique. Ce composé, connu depuis 25 ans, avait été préparé jusqu'à présent comme produit intermédiaire dans la synthèse d'esters phosphoriques d'intérêt biologique (polynucléotides). Mais nous avons voulu l'étudier en tant que dialcoylphosphate. Pour cela, nous avons été amené à rechercher une préparation simplifiée et économique pour lui ôter son caractère de curiosité de laboratoire. Et nous proposons un procédé de fabrication basé sur l'extraction liquide-liquide de la masse réactionnelle résultant de l'action de l'anhydride phosphorique sur l'alcool benzylique. Ces recherches sur les esters benzylphosphoriques nous ont conduit à développer les méthodes d'analyse qualitative des phosphates organiques. Dans ce domaine, l'analyse chromatographique sur couches minces s'est avérée être une technique essentielle, autant par sa finesse que sa mise en oeuvre simple et rapide. Divers autres critères de pureté ont été examinés : point de fusion, spectres d'absorption. En outre, les besoins de notre étude nous ont conduit à marquer l'acide dibenzylphosphorique au ^{32}P et nous décrivons le procédé utilisé.

La préparation de sels métalliques de l'acide dibenzylphosphorique nous a permis d'entreprendre une étude parallèle à celles effectuées sur les orthophosphates métalliques diacides. Par l'intermédiaire de ces sels soumis à des traitements thermiques dans des conditions variées, nous avons abordé la chimie des phosphates condensés. La formation de ceux-ci a été suivie, à l'état solide, par analyse radiocristallographique et, après régénération des anions en solution, par analyse chromatographique sur papier. Sans parvenir à des résultats très nouveaux dans l'ensemble, nous indiquons une nouvelle voie pour l'obtention des tétraméta phosphates de métaux de la première série de transition : Cu(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), de même qu'une méthode originale pour la préparation du tétramétaphosphate ferreux par thermolyse du dibenzylphosphate ferrique sous vide.

L'étude physico-chimique de l'acide dibenzylphosphorique en solution a été réalisée par analyse de la distribution de cet acide entre deux phases non miscibles. Le but est d'examiner la dimérisation de l'acide en milieu organique. L'emploi d'une gamme de solvants de polarité très variable d'une part et de

phases aqueuses convenablement choisies d'autre part a permis de suivre les variations de la constante de dimérisation K_2 et de la constante de distribution K_d de l'acide, et de mesurer sa constante de dissociation K_a . Pour les déterminations quantitatives, nous avons fait appel à la radiométrie, en employant de l'acide dibenzylphosphorique ^{32}P et la technique du comptage β^- sur liquides. Il s'agit là de la première étude systématique ayant porté sur l'acide dibenzylphosphorique en solution et nous l'avons situé par rapport au di-n-butylphosphate qui peut servir maintenant de dialcoylphosphate de référence.

Enfin, nous avons examiné les propriétés extractrices de l'acide dibenzylphosphorique en solution organique par rapport aux solutions aqueuses de zirconium et de hafnium. Pour éviter des phénomènes parasites très gênants, il a fallu mettre au point un solvant approprié : nous proposons le mélange benzène-hexone (50/50), doué de bonnes caractéristiques pour la séparation des fluides. Pour étudier le phénomène d'extraction, nous avons utilisé zirconium et hafnium sous la forme de traceurs (submicroconcentration), en l'occurrence ^{95}Zr et ^{181}Hf . L'emploi de ^{95}Zr a exigé la séparation de ^{95}Nb qui se forme par décroissance β^- : nous avons choisi pour cela l'extraction liquide-liquide avec l'acide dibutylphosphorique. Les mesures quantitatives ont été effectuées par spectrométrie γ à l'aide d'un sélecteur multicanaux. Nous avons examiné le comportement de chaque élément en milieu nitrique, chlorhydrique ou perchlorique, en faisant varier soit l'acidité (concentration en agent d'extraction constante), soit la concentration en agent d'extraction (acidité constante). Sur le plan théorique il ne nous a cependant pas été possible de procéder à des déterminations intéressantes.

Toutefois, sur le plan pratique, il apparaît une possibilité d'extraction du zirconium en milieu nitrique, avec un excellent facteur d'enrichissement par rapport à un mélange zirconium-hafnium. Par contre, en milieu chlorhydrique le hafnium est extrait préférentiellement, mais avec un facteur d'enrichissement moyen. En milieu perchlorique, le hafnium est extrait préférentiellement avec un facteur d'enrichissement moyen pour une acidité inférieure à 3 N.

A la condition que nos prévisions se trouvent confirmées par des études sur le mélange des deux métaux, à l'échelle traceur et en macroconcentration ensuite, nous estimons intéressante la séparation du mélange zirconium-hafnium en milieu nitrique par extraction liquide-liquide au moyen de l'acide dibenzylphosphorique :

- l'acide dibenzylphosphorique peut être obtenu à un prix de revient peu élevé.
- le benzène et l'hexone sont deux solvants commerciaux d'usage courant.
- la phase aqueuse a une acidité peu élevée (HNO_3 3,5-4 N) et ne contient pas de produit d'addition.
- le facteur d'enrichissement du zirconium est de l'ordre de 30 - 50.
- Une extraction à contre-courant doit permettre d'atteindre un bon rendement en zirconium purifié.

D'autre part, le concentré de hafnium obtenu après l'extraction du zirconium en milieu nitrique peut être traité en milieu chlorhydrique en vue d'obtenir le hafnium à un degré de pureté satisfaisant.

B I B L I O G R A P H I E

1891

91.1 - W. LOSSEN et A. KOEHLER Ann. 262, 209

1933

33.1 - E.L. SKAU J. Phys. Chem. 37, 609

1940

40.1 - F. LYNEN Chem. Ber. 73, 373

1941

41.1 - A. BOULLE Thèse Doctorat Sci. Phys. (Paris)

1942

42.1 - A. BOULLE Ann. Chim. 17, 213

1943

43.1 - F.L. BREUSCH et H. KESKIN Ann.Fac.Sci. Istanbul A, VII (3-4), 182

1945

45.1 - F.R. ATHERTON, H.T. OPPENSHAW et A.R. TODD J. Chem. Soc. 1106

1949

49.1 - E.H. HUFFMANN et L.J. BEAUFIT J. Am. Chem. Soc. 71, 3179

49.2 - J. BADDILEY, V.M. CLARK, J. MICHALSKI et A.R. TODD J.Chem.Soc., 815

49.3 - H. IRVING et R.J.P. WILLIAMS J. Chem. Soc., 1841

1950

50.1 - W.R. SIMMONS et J.H. ROBERTSON Anal. Chem. 22, 1177

50.2 - V.M. CLARK et A.R. TODD J.Chem. Soc. 2023

50.3 - V.M. CLARK et A.R. TODD J.Chem. Soc. 2030

1951

- 51.1 - L.W. DAASCH et D.C. SMITH *Anal. Chem.* 23, 853
51.2 - J.P. EBEL Thèse Doctorat Sci. Phys. (Strasbourg)

1952

- 52.1 - N.F. KEMBER et R.A. WELLS *Chem. Ind. (London)* 1129

1953

- 53.1 - D. DYRSSEN et L.G. SILLEN *Acta. Chem. Scand.* 7, 663
53.2 - E.M. SCADDEN et N.E. BALLOU *Anal. Chem.* 25, 1602
53.3 - E.M. LARSEN et G. TERRY *J. Chem. Soc.* 75, 1560
53.4 - H.C. PETERSON Ph. D. Thesis - Ames (Iowa)

1954

- 54.1 - V. SCAVO *Boll. Lab. chim. provinciali Bologna* 5, 63
54.2 - M. MATHIEU *Bull. Soc. chim. Belge* 63, 333
54.3 - A. BOULLE et M. DOMINE-BERGES IUPAC (Section for Inorganic Chemistry)
Münster
Verlag chemie (Weinheim 1955) p. 253
54.4 - E. THILO " " " p. 242
54.5 - M. VISCONTINI et K. EHRARDT " " " p. 232
54.6 - E.M. LARSEN et P. WANG *J. Am. chem. Soc.* 76, 6223
54.7 - R.P. COX Ph. D. Thesis - Ames (Iowa)
54.8 - F.H.C. CRICK et J.D. WATSON *Proc. Roy. Soc. A*, 223
54.9 - L.J. BELLAMY *The Infra-red Spectra of Complex molecules* (Wiley, N.Y.)

1955

- 55.1 - A. BOULLE, M. DOMINE-BERGES et C. MORIN *C.R. Acad. Sci.* 241, 1772
55.2 - E.H. HUFFMANN, G.M. IDINGS, R.N. OSBORNE et G.V. SHALIMOFF *J. Am. chem. Soc.* 77, 881
55.3 - L. ZERVAS et I. DILARIS *J. Am. Chem. Soc.* 77, 5354
55.4 - H. IRVING, F.J.C. ROSSOTTI et R.J.P. WILLIAMS *J. Chem. Soc.* 1906

55.5 - S.M. SHELTON, E.D. DILLING et J.N. Mc CLAIN

Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 533

55.6 - E. THILO et H. GRUNZE Z. Anorg. allg. chem. 281, 262

1956

56.1 - L.G. SILLEN Acta. Chem. Scand, 10, 196

56.2 - J.D. DUNITZ et J.S. ROLLETT Acta Cryst. 9, 327

56.3 - F.L. MOORE Anal. Chem. 28 (6), 997

56.4 - A.R. TODD Chem. Ind., 802

56.5 - A.E. LEVITT et H. FREUND J. Am. Chem. Soc. 78, 1545

56.6 - B.H. CHASE, G.H. KENNER, A.R. TODD et R.F. WEBB J. Chem. Soc., 1375

56.7 - M.J. HURE et R. SAINT JAMES Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva, 8, 351

56.8 - J. RYDBERG Rec. trav. chim. 75, 737

56.9 - M. DYRSSEN Rec. trav. chim. 75, 748

1957

57.1 - D. DYRSSEN Acta chem. Scand. 11, 1771

57.2 - F.R. ATHERTON Biochem. Prep. 5, 1

57.3 - F. OEHME, H. HERMANN et H. VENNERT Chem. Ber. 90, 772

57.4 - J.G. MOFFATT et H.G. KHORANA J. Am. chem. Soc. 79, 3741

57.5 - K. ALCOCK, F.C. BEDFORD, W.H. HARDWICK et H.A.C. Mc KAY
J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 100

57.6 - D.F. PEPPARD, G.W. MASON, J.L. MAIER et W.J. DRISCOLL
J. Inorg. Nucl. chem. 4, 334

57.7 - D.F. PEPPARD, S.W. MOLINE, G.W. MASON J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 344

57.8 - D.F. PEPPARD, J.R. FERRARO et G.W. MASON J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 371

57.9 - D.F. PEPPARD, G.W. MASON et S.W. MOLINE J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 141

57.10- C.F. BAES Jr. Report ORNL 2737

57.11- E. THILO et I. GRUNZE Z. Anorg. allg. chem. 290, 209

1958

58.1 - J.S. CASIDA et F.W. FLAPP Anal. chem. 30, 1022

- 58.2 - A.R. TODD Chem. Ind. 170
- 58.3 - R.P. COX, H.C. PETERSON et G.H. BEYER Ind. Eng. Chem. 50, 141
- 58.4 - L.W. DAASCH J. Am. Chem. Soc. 80, 5301
- 58.5 - M. SMITH, J.G. MOFFATT et H.G. KHORANA J. Am. Chem. Soc. 80, 6210
- 58.6 - D.F. PEPPARD, J.R. FERRARO et G.W. MASON J. inorg. Nucl. Chem. 7, 231
- 58.7 - R. KLEMENT et E. ROTHER Naturwissenschaften 45, 489
- 58.8 - H. GRUNZE Z. Anorg. allg. chem. 296, 63

1959

- 59.1 - B.S. JENSEN Acta. Chem. Scand 13, 1347
- 59.2 - J. RYDBERG et J.C. SULLIVAN Acta. Chem. Scand. 13, 2057
- 59.3 - Ph. DREZE Bull. Soc. Chim. Belge 68, 674
- 59.4 - D.W. SETZER, H.C. MOSER et R.E. HEIN J. Am. Chem. Soc. 81, 4162
- 59.5 - C.J. HARDY et D. SCARGILL J. Inorg. Nucl. Chem. 10, 323
- 59.6 - C.J. HARDY et D. SCARGILL J. Inorg. Nucl. Chem. 11, 128

1960

- 60.1 - D. DYRSSEN et LIEM DJIET HAY Acta. Chem. Scand. 14, 1091
- 60.2 - H. UMEZAWA et R. HARA Anal. Chim. Acta 23, 267
- 60.3 - H. WITZEL, H. MIRBACH et K. DIMROTH Angew. Chem. 72, 751
- 60.4 - A. GORSKI et J. MOCZCZINSKI Chem. Anal. (Warsaw), 5, 395
- 60.5 - M. BAUDLER, R. KLEMENT et E. ROTHER Chem. Ber. 93, 149
- 60.6 - F. CRAMER et G. WEIMANN Chem. Ind., 46
- 60.7 - F. d'YVOIRE C.R. Acad. Sci. 251, 2182
- 60.8 - L.D.C. CROENWEGHE, J.H. PAYNE et J.R. VAN WAZER J. Am. Chem. Soc. 82, 5305
- 60.9 - D.M. BROWN et R.P. HAMMOND J. Chem. Soc. 4229
- 60.10 - P.C. CROFTS, I.M. DOWNIE et R.B. HESLOP J. Chem. Soc. 3673
- 60.11 - D.F. PEPPARD, G.W. MASON et S. Mc CARTY J. Inorg. Nucl. Chem. 13, 138
- 60.12 - G. DUYCKAERTS, Ph. DREZE et A. SIMON J. Inorg. Nucl. Chem. 13, 332
- 60.13 - C. CESARANO et C. LEPSCKY J. Inorg. Nucl. Chem. 14, 276
- 60.14 - C.F. BAES et H.T. BAKER J. Phys. Chem. 64, 89
- 60.15 - E. GERDING, H. GLJBEN, B. NIEUWEN HUIJSE et J.G. VAN RAAPHORST
Rec. Trav. chim. 79, 41
- 60.16 - H. MIRBACH Thèse, Marburg - Allemagne

1961

- 61.1 - H. UMEZAWA et R. HARA Anal. Chim. Acta 25, 360
- 61.2 - B. TREMILLON, C. CORNET, M. THIBAUT et J. HURE Bull.Soc.Chim. 28, 286
- 61.3 - F. d'YVOIRE Bull. Soc. Chim. 28, 1762
- 61.4 - F. d'YVOIRE Bull. Soc. Chim. 28, 2277
- 61.5 - F. CRAMER et G. WEIMANN Chem. Ber. 94, 996
- 61.6 - F. CRAMER et R. WITTMANN Chem. Ber. 94, 328
- 61.7 - C.J. HARDY, B.F. GREENFIELD et D. SCARGILL J. Chem. Soc. 174
- 61.8 - W.H. BALDWIN et C.E. HIGGINS J. Inorg. Nucl. Chem. 17, 335
- 61.9 - B.F. GREENFIELD et C.J. HARDY J. Inorg. Nucl. Chem. 21, 359
- 61.10 - V.M. KOLIKOV et A.P. PEROVSKII Zhur. Prikl. Khim. 34, 2605

1962

- 62.1 - F. d'YVOIRE Bull. Soc. Chim. 29, 1224
- 62.2 - R. APPEL et G. EISENHAUER Chem. Ber. 95, 1756
- 62.3 - H.G. MAUTNER, B. DONNELLY, C.M. LEE et G.W. LEDDICOTTE J. Am. Chem. Soc. 84, 2021
- 62.4 - C.F. BAES Jr. J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 707
- 62.5 - F. CRAMER Papierchromatographie (Verlag Chemie, Weinheim)
- 62.6 - A. SIUDA Polish Acad. Sci., Inst. Nucl. Res., Rept. N° 346/V 16 pp.
- 62.7 - M. PORTHAULT Thèse Doctorat Sci. Phys. (Lyon)

1963

- 63.1 - F. KRASOVEC et J. JAN Croat. Chem. Acta 35, 183
- 63.2 - H.G. MAUTNER, C.M. LEE et M.H. KRACKOV J. Am. Chem. Soc. 85, 245
- 63.3 - A. KISS Magyar. Kem. Folyoirat 69, 131
- 63.4 - G.W. MASON et D.F. PEPPARD Nucl. Sci. Eng. 17 (2), 247
- 63.5 - K.E. SEYB Radiochim. Acta 1, 167
- 63.6 - S.A. POTAPOVA Radiokhimiya 5 (2), 110
- 63.7 - N.I. ZEMLIANSKII et B.S. DRAC cf. Z. Anal. Chem. 193, 145
- 63.8 - T. ROESSEL Z. Anal. Chem. 197, 333
- 63.9 - H. GRUNZE Z. Anorg. Allg. Chem. 324, 1
- 63.10 - H. GRUNZE Z. Chem. 3 (8), 297
- 63.11 - I.S. LEVIN et T.G. AZARENKO Zh. analit. Khim. 18 (11), 1335

1964

- 64.1 - D. DYRSSEN, S. EKBERG et LIEM DJIET HAY Acta Chem. Scand. 18, 135
64.2 - A. DAVIS, F.J. DINAN, E.J. LOBBETT, J.D. CHAZIN et L.E. TUFTS
Anal. Chem. 36, 1066
64.3 - J. AURENGE, M. DEGEORGES et J. NORMAND Bull. Soc. Chim. 31, 508
64.4 - R.S. LAUER, L.I. KONONENKO et N.S. POLUETKOV
Molekul. Khromatogr., Akad. Nauk SSSR, Inst. Fiz. Khim., 99
64.5 - M. KYRS Radiochim. Acta, 2, 202
64.6 - W. FISCHER et H.P. POHLMANN Z. Anorg. Allg. Chem. 328, 253
64.7 - D.I. RYABCHIKOV et V.E. BUKHTIAROV Zh. Analit. Khim. 19 (11), 1411
64.8 - V.A. MIKHAILOV et E.F. GRIGOR'EVA Zh. neorgan. Khim. 9 (4), 867

1965

- 65.1 - S.M. KHOPKAR et S.C. DHARA Anal. Chem. 37 (9), 1158
65.2 - J.S. FRITZ et R.T. FRAZEE Anal. Chem. 37 (11), 1358
65.3 - A. LAMOTTE, M. PORTHAULT et J.C. MERLIN Bull. Soc. Chim. 32, 919
65.4 - M. KYRS et V. JEDINAKOVA Collection Czechoslov. Chem. Commun. 30, 2179
65.5 - P. COURTEMANCHE et J.C. MERLIN C.R. Acad. Sci. 260, 3053
65.6 - I.S. LEVIN et A.A. SHATALOVA Dokl. Akad. Nauk SSSR 161 (5), 1158
65.7 - V.L. PELBAK, N.I. GEL'PERIN, M.N. SHASHKOVA et M.I. KUZNETSOVA
Khim. Prom. 3, 212
65.8 - T.K. CHOY, H.R. LUKENS et G.H. ANDERSEN Nucl. Appl. 1 (2), 179
65.9 - P. CLECHET Thèse Doctorat Sci. Phys. (Lyon)
65.10 - Ct. KONECNY Z. Physik. Chem. (Leipzig) 228 (3/4), 251
65.11 - O.A. SINEGRIBOVA et G.A. YAGODIN Zh. neorgan. Khim. 10 (5), 1250
65.12 - P. SIMONET et G. SIMONET CEA - R 2729, 35 pp.
65.13 - E.K. DUKES, M.Y. DONNAN et R.M. WALLACE U.S. At. Energy. Comm. DP 933,
16 pp.

TABLE DES MATIERES

	Page
<u>GENERALITES</u>	1
<u>INTRODUCTION</u>	5
<u>PREMIERE PARTIE</u> - l'acide dibenzylphosphorique -HDBzP - ses sels métalliques	9
<u>CHAPITRE I</u> - L'acide dibenzylphosphorique	11
I.1 - Technique d'analyse	12
I.1.1. - Généralités	12
I.1.2. - Chromatographie sur papier ou sur couche mince	13
I.1.2.1. - Principe	13
I.1.2.2. - Pratique de la chromatographie	16
I.1.2.3. - Chromatographie radioactive	18
I.1.3. - Déterminations quantitatives	19
I.2.- Préparation de l'acide dibenzylphosphorique selon des procédés décrits	20
I.2.1. - Méthode de F. LYNNEN	21
I.2.2. - Préparation de l'acide dibenzylphosphorique par oxydation du dibenzylphosphite	22
I.2.2.1.- Préparation du dibenzylphosphite	22
I.2.2.2.- Oxydation du dibenzylphosphite	25
I.2.3.- Préparation de l'acide dibenzylphosphorique marqué	26
I.3.- Préparation de deux substances de référence :	
l'acide monobenzylphosphorique et le tribenzylphosphate	28
I.3.1.- Préparation de l'acide monobenzylphosphorique	28
I.3.1.1.- Débenzylation de l'acide dibenzylphosphorique	29
I.3.1.2.- Décyanoéthylation du benzyl-di(β-cyanoéthyl)- phosphate	30
I.3.2.- Préparation du tribenzylphosphate	32
I.3.2.1.- Le chlorure de pyrophosphoryle $P_2O_3Cl_4$	32

	Page
I.3.2.2.- Réaction entre le chlorure de pyrophosphoryle et le benzylate de sodium	35
I.4.- Nouvelle méthode de préparation de l'acide dibenzyl- phosphorique au moyen de l'extraction par solvant	37
I.4.1.- Caractéristiques chromatographiques des dibenzylortho- phosphates	38
I.4.2.- Réaction anhydride phosphorique - alcool benzylique	39
I.4.3.- Séparation de l'acide dibenzylphosphorique à partir du mélange	41
I.4.4.- Essai de récupération de l'acide monobenzylphosphorique	43
I.5.- Purification et caractéristiques physiques de l'acide dibenzylphosphorique	44
I.5.1.- Purification par fusion de zone	44
I.5.2.- Purification par cristallisation fractionnée	44
I.5.3.- Détermination du point de fusion par la technique de SKAU	45
I.5.4.- Spectre infra-rouge	46
I.5.5.- Spectre ultra-violet	47
I.5.6.- Spectre R.M.N.	47
I.5.7.- Structure aux rayons X	48
 <u>CHAPITRE II</u> - Etude des phosphates condensés obtenus par traitement thermique de quelques sels métalliques de l'acide dibenzylphosphorique	 51
II.1.- Préparation des dibenzylphosphates métalliques	54
II.2.- Analyse des dibenzylphosphates métalliques	56
II.3.- Techniques d'identification des résidus de décomposition thermique	59
II.3.1.- Chromatographie sur papier	59
II.3.2.- Analyse radiocristallographique	60
II.4.- Décomposition thermique	60
II.4.1.- En atmosphère libre	60
II.4.2.- Sous vide	62
II.4.3.- Atmosphère d'azote	62

	Page
II.5.- Résultats	63
II.5.1.- Analyse chromatographique	63
II.5.1.1.- Atmosphère libre	63
II.5.1.2.- Résidus sous atmosphère d'azote	65
II.5.1.3.- Résidus sous vide	66
II.5.2.- Analyse radiocristallographique	67
II.6.- Conclusions	76

SECONDE PARTIE

CHAPITRE III.- Etude du partage de l'acide dibenzylphosphorique dans des systèmes binaires de liquides non miscibles	77
III.1.- Partition d'un dialcoylphosphate entre deux phases non miscibles - Equations théoriques	80
III.1.1.- Symboles et définitions	80
III.1.2.- Premier cas : la concentration totale en réactif C_A varie, l'acidité de la phase aqueuse étant maintenue constante	81
III.1.3.- Deuxième cas : la concentration totale en réactif C_A est constante (et faible), la phase aqueuse de force ionique constante a une acidité variable	82
III.1.4.- Troisième cas : la concentration totale en réactif C_A varie, la phase aqueuse à une force ionique constante et ne contient pas d'acidité libre (avant équilibre)	83
III.2.- Partie expérimentale	84
III.2.1.- Technique de mesure	84
III.2.2.- Décontamination du compteur	85
III.2.3.- Absorption du rayonnement par les solvants	86
III.2.4.- Conditions opératoires	87
III.2.5.- Les solvants	88
III.3.- Résultats expérimentaux	89
III.3.1.- Distribution de HDBzP à (H^+) constant et C_A variable	89

	Page
III.3.1.1.- Tétrachlorure de carbone	90
III.3.1.2.- Toluène	90
III.3.1.3.- Benzène	91
III.3.1.4.- Chloroforme	91
III.3.1.5.- Nitrobenzène	92
III.3.1.6.- Hexone	92
III.3.1.7.- Acétate de n-butyle	92
III.3.2.- Distribution de HDBzP à (H^+) variable (et force ionique constante) et C_A constant	93
III.3.3.- Distribution de HDBzP entre un solvant et une phase aqueuse non acide	94
III.4.- Exploitation et interprétation des résultats	98
III.5.- Courbe de répartition des espèces	101
III.6.- Solubilité de l'acide dibenzylphosphorique dans l'eau	107
<u>CHAPITRE IV.-</u> Application de l'acide dibenzylphosphorique à l'extraction liquide-liquide du zirconium et du hafnium	109
IV.1.- Généralités sur l'extraction par les dialcoylphosphates	110
IV.2.- Rappel de quelques procédés de séparation appliqués au système Zr-Hf	114
IV.3.- Déterminations analytiques	116
IV.4.- Purification du radioisotope ^{95}Zr	120
IV.5.- Détails opératoires	122
IV.6.- Choix du solvant porteur HDBzP	124
IV.7.- Résultats	126
IV.7.1.- Etude de l'extraction pour des acidités variables et en fonction de la nature de l'acide minéral	126
IV.7.2.- Etude de l'extraction en fonction de la concentration en acide dibenzylphosphorique et de la nature de l'acide minéral	130
IV.8.- Interprétation des résultats et prévisions	132
CONCLUSIONS GENERALES	137
BIBLIOGRAPHIE	141
TABLE DES MATIERES	147

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

Vers une nouvelle série d'esters dithiophosphoriques : les 0,0 di(aminoalcoyl)-dithiophosphates.

Vu :

Les Membres du Jury

